Chemie

Reaktionsgeschwindigkeit, Assoziation und dielektrisches Verhalten von Alkoholen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Breslau

vorgelegt von
Dipl.-Chemikerin
IRMGARD SCHNEIDER
aus Gutschdorf

Breslau 1940
Herstellung: VDI-Verlag GmbH. Berlin NW 7

Referent: Professor Dr. W. Hückel
Korreferent: Professor Dr. Jul. Meyer

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Juli 1940

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

Meinen Eltern.

Gliederung:

	Seite:
Einführung	1
1. Hauptteil, Verseifung	
a) Alkalische Verseifung	2-3
b) Saure Verseifung	4-10
2. Hauptteil, Assoziation und dielektrische Polarisation	
a) Meßmethode, Berechnung und Untersuchungsmaterial	11-14
b) Auswertung	15-28
Zusammenfassung	29-30
Tabellen	31-57
Abbildungen	58-62

Der Wert für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k wird ausser von der Gaskonstanten R und der absoluten Temperatur T bestimmt von der Aktivierungsenergie q und der Aktionskonstanten α. Die Beziehung dieser Größen wird gegeben durch die Arrheniussche Gleichung $k=\alpha \cdot e^{-q/RT}$, die für Reaktionen im Gaszustand in den allermeisten Fällen anwendbar ist. Aber auch für Vorgänge in Lösungen ist sie vielfach gut brauchbar. Das haben neben anderen Hückel und Mitarbeiter[1] durch Messung der Verseifungsgeschwindigkeit von Estern der verschiedensten Alkohole nachgewiesen. Wenn nun im allgemeinen die Arrheniussche Beziehung für diese Reaktionen annähernd gilt, so kann es doch Fälle geben, in denen sie nicht mehr erfüllt wird. Das würde sich dann so bemerkbar machen, daß die aus der Temperaturabhängigkeit von k berechneten Werte für q und α für verschiedene Temperaturintervalle keine Konstanten mehr sind.

Daß es solche Fälle gibt, zeigt z.B. das cis-o-Methylcyclohexylphthalat, bei dem in einem bestimmten Gebiet außerdem noch eine ungewöhnlich hohe Aktivierungsenergie mit einer hohen Aktionskonstante zusammentrifft. Es kann dies zwei Gründe haben. Entweder ist die besondere Größe von q und α physikalisch bedingt, oder die Arrheniussche Beziehung gilt für den Vorgang nicht mehr. Es wurden daher die Messungen für das cis-o-Methylcyclohexylphthalat

---

1) W.Hückel u.Mitarbeiter, A.533 (1938) 139, 148.

wiederholt, um die Meßgenauigkeit zu erhöhen und die Zahlen mit den Werten für einen sich normal verhaltenden Ester, gewählt wurde das Cyclohexylphthalat, verglichen.

Im ganzen wurden folgende Verseifungen nachgeprüft:

1). Cyclohexylphthalat in KOH und NaOH zwischen 40° und 90°, in Abständen von je 10°. In NaOH wurde k_{60} nicht gemessen, da hier gut übereinstimmende Werte bereits vorlagen.

2). cis-o-Methylcyclohexylphthalat in NaOH bei 50°, 60°, 70° und 90°.

3). trans-o-Methylcyclohexylphthalat in NaOH bei 50°, 70° und 90°.

Die Daten der Einzelmessungen sind in den Tabellen 1-25 zusammengestellt. Die Meßmethode ist in einer Veröffentlichung von Hückel[1], die Berechnung der Konstanten in der Dissertation Kumetat[2] angegeben. Die Zeiteinheit ist wie in diesen Arbeiten die Minute.

Durch Mittelung über eine größere Anzahl von Meßreihen wurde fast durchweg eine Genauigkeit von 1 % erreicht. Die Aktivierungsenergien q für Cyclohexylphthalat, die sich aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei Verseifungen mit NaOH ergeben, sind praktisch konstant. Daher stimmen auch die Zahlenwerte für die Aktionskonstanten α recht gut überein.

---

1) W.Hückel u.Mitarbeiter, A. 533 (1938) 150.

2) Kumetat, Diss.Greifswald 1932.

Bei der Verseifung mit KOH trifft dies nur zwischen 60° und 90° zu. Unterhalb 60° gilt die Arrheniussche Gleichung sicher nicht mehr genau. Es ergeben sich zu hohe Werte für q und α. Bemerkenswert ist, daß die Geschwindigkeitskonstanten für Natron- und Kalilauge in diesem Temperaturgebiete auch auseinandergehen, während sie bei den hohen Temperaturen innerhalb der Fehlergrenze gleich groß sind. (Tabelle 2 und 10). Eine mögliche Ursache für diese Unregelmäßigkeit kann der teilweise kolloide Charakter des Cyclohexylphthalatalkalisalzes sein. Man darf annehmen, daß er bei Natrium- und Kaliumsalz verschieden stark ausgebildet ist. Daß die Salze z.T. kolloid sind, zeigt ein geringes Schäumen beim Schütteln. Die Abweichungen treten auch bei niedrigen Temperaturen auf, da der kolloid gelöste Anteil, wie von den Seifen her bekannt ist, mit sinkender Temperatur zunimmt.

So läßt sich auch erklären, daß beim cis-o-Methylcyclohexylphthalat sowohl Aktivierungsenergie wie Aktionskonstante gleichzeitig groß sind. Die Arrheniussche Gleichung gilt einfach hier auch für die Verseifung mit NaOH nicht mehr für den gesamten Temperaturbereich. Erst zwischen 60° und 90° ist q innerhalb der Fehlergrenze eine Konstante.

trans-o-Methylcyclohexylphthalat liefert im untersuchten Gebiet übereinstimmende Werte, die aber um ca. 1 kcal kleiner sind als die für die isomere cis-Verbindung. Dieser Unterschied scheint also sterisch bedingt zu sein.

Wenn nun die Arrheniussche Beziehung nicht mehr streng gilt, dann dürfen Schlußfolgerungen aus q und α nur noch mit Vorbehalt gezogen werden.

Im Zusammenhang mit den reaktionskinetischen Messungen, die im ursprünglichen Plane der Arbeit erweitert werden sollten, sind die Daten für die saure Verseifung der Ester aus Literaturangaben berechnet worden. Obwohl diese Rechenergebnisse nicht unmittelbar in den Rahmen der geplanten Arbeit fallen, seien sie doch mitgeteilt, weil sie zeigen, daß bei der sauren Esterverseifung das Problem der sterischen Hinderung nicht immer so einfach liegt wie bei der alkalischen Esterverseifung.

Es lassen sich drei Haupttypen der Verseifung unterscheiden: die durch OH-Ion katalysierte oder alkalische, die wässrige und die durch H-Ion begünstigte oder saure Verseifung. Wenn auch die Anwendung der Arrheniusschen Beziehung für die Verseifung mit Lauge nicht für alle Beobachtungen zu befriedigenden Ergebnissen führt, so ist doch der Vorgang im allgemeinen durch die Bestimmung von q und α als nach einem Schema verlaufend anzusehen, über den man auch formelmäßig klar sieht.[3)]

Anders ist es bei der sauren Verseifung. Hier haben Skrabal und Hugetz[4)] darauf aufmerksam gemacht, daß zwei Arten der sauren Verseifung bestehen müssen, eine Behaup-

---

3) W.Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, I, 425-430, 2.Auflage, (1934).

4) Skrabal u.Hugetz, Mon.47,31 (1926).

tung, die durch Arbeiten von Palomaa und Mitarbeitern[5,6,7] als experimentell bewiesen angesehen werden kann. Aus Palomaaschen Messungen der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wurden die Werte für q und α errechnet und sollen nun unter von Palomaa nicht beachteten Gesichtspunkten diskutiert werden.

Die Ester tertiärer Alkohole zeigen bei der sauren Verseifung garnicht mehr die"sterische Hinderung", die bei alkalischer Verseifung auftritt; im Gegenteil, sie verseifen ungefähr ein bis viermal rascher als die Ester primärer Alkohole[5,8], wie aus den Tabellen 27 und 29 ersichtlich ist. Die Temperaturkoeffizienten sind die gleichen wie die für Acetale, nämlich ca. 4 für 10°; bei ungefähr gleicher Reaktionsgeschwindigkeit errechnen sich demnach auch praktisch gleiche Aktivierungsenergien und nicht erheblich verschiedene Aktionskonstanten. Die Zahlenwerte sind in den Tabellen 26 und 27 zusammengestellt. Die anderen Alkohole verhalten sich wie bei der Verseifung mit Lauge. Die Geschwindigkeit nimmt vom primären zum sekundären Alkohol ab. Äthylacetat[7] k_{25}=0,00445, Isopropylacetat[5] k_{25}=0,00381. Der Temperaturkoeffizient ist für 10° ca.2,3. Die Aktivierungsenergie und Aktionskonstante ist demnach ebenfalls kleiner als für Acetalverseifungen.[7]*

---

5) Palomaa, Salmi, Ber. 68, 304.(1935)
6) Palomaa, Salonen, Ber. 67, 427.(1934)
7) Palomaa, Siitonen, Ber. 69, 1338.(1936)
8) Evans, Gordon, Watson, Journ.chem.Soc.London 1938,1440.
7)* Die aus den Werten für k_{15} und k_{35} berechneten Werte für q und α sind für 7) q 15,9 kcal u.$\alpha \cdot 1{,}8 \cdot 10^9$, für 5) q=16,3 kcal u.$\alpha = 3{,}3 \cdot 10^9$.

Es ergeben sich ungefähr folgende Werte für q und α .

Ester tertiärer Alkohole und Acetale:

$q \sim 25$ kcal, $\alpha \sim 10^{16}$.

Ester primärer und sekundärer Alkohole:

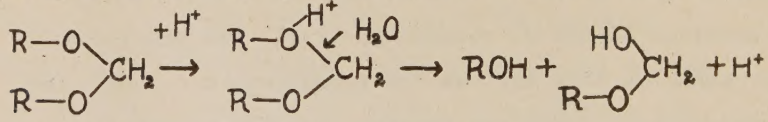
$q \sim 15{,}5$ kcal, $\alpha \sim 10^{9}$.

Für die alkalische Verseifung sind die entsprechenden Größen:[11)]

$q \sim 11{,}3$ kcal, $\alpha \sim 10^{9}$

Es werden hier also bestimmt zwei vollkommen verschiedene Reaktionen gemessen, die als Acetalverseifung und Esterverseifung bezeichnet werden sollen. Eine Ausnahme bildet Verbindung 6 in Tabelle 27, das Acetat des Dimethylmethoxy-methylcarbinols; sie wird noch später zu klären sein.

Der Vorgang der sauren Acetalverseifung ist verhältnismäßig durchsichtig. Er entspricht folgendem Schema:



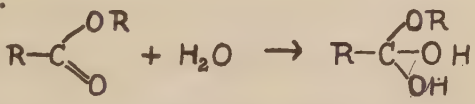
Das Proton lagert sich an ein Äthersauerstoff an, darauf wird durch ein Wassermolekül die CO Bindung gespalten. Es ist aber auch sehr wohl möglich, daß das gleiche Wassermolekül, das als Hydroxoniumion das H-Ion heranbringt, die Spaltung bewirkt.Damit wäre auch die hohe Aktionskonstante erklärt; jeder Stoß, der mit genügender Energie geführt wird, führt auch zur Reaktion.

---

11) Olsson, Z.phys.Chem. 133, 233 (1928), siehe auch Hückel, Ber. 61, 1521.(1928)

Auch bei tertiären Alkoholen muß die eigentliche Verseifung mit der Anlagerung eines H-Ions an einen Äthersauerstoff beginnen. Nun ist aber in der Carbonestergruppe der Äthersauerstoff von vornherein nicht gleichartig dem der Acetale. Wegen der Mesomerie der Carbonestergruppe ist eines seiner einsamen Elektronenpaare an der Bindung der ganzen Gruppe mitbeteiligt und kann daher nicht ohne weiteres H^+ anlagern.

Eine Acetalähnlichkeit der Carbonestergruppe ist erst dann geschaffen, wenn ein Molekül Wasser die C=O Doppelbindung aufrichtet.

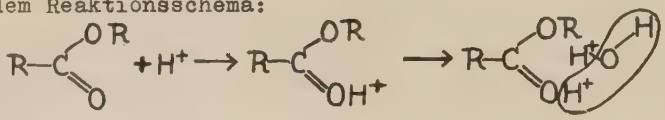


Bei der sauren Verseifung tertiärer Alkohole wird man also eine vorherige Anlagerung von Wasser annehmen müssen. Die Geschwindigkeit dieser ersten Stufe muß dann größer sein als die der zweiten, da ja die Geschwindigkeit der langsamsten Stufe, hier der Acetalverseifung, gemessen wird, während es gewöhnlich umgekehrt ist.

Bei der normalen sauren Esterverseifung darf nun die Wasseranlagerung an die Doppelbindung nicht zur Geltung kommen. Der Angriff des H-Ions auf die Carbonestergruppe wird zunächst am Carbonylsauerstoff, dem negativen Pol der Gruppe einsetzen. Wie Ingold[9] aber bereits hervorge-

9) C.K.Ingold, Journ.chem.Soc.London, 1932, 756.

hoben hat, kann der Zerfall des Moleküls nur eintreten, wenn die Anlagerung des Protons am Äthersauerstoff stattfindet. Dahin gelangt es nun durch innermolekulare Wanderung oder durch Mitwirkung eines Wassermoleküls nach folgendem Reaktionsschema:



Ingold[9] nimmt nun an, daß das Endprodukt in den Alkohol und das Acylion zerfällt. Wahrscheinlicher als diese Ansicht ist, daß die Aufspaltung unter Anlagerung eines Moleküls Wasser an die nun nicht mehr maskierte Doppelbindung erfolgt. Die letztere Anschauung erklärt die Ähnlichkeit mit der alkalischen Verseifung, bei der sich ja auch die OH-Gruppe an die C=O Doppelbindung anlagert.[3] Eine ganz ähnliche Deutung des Vorganges der sauren Verseifung geben Davies und Evans[10]. Nach ihrer Ansicht findet die Protonanlagerung auch am Carbonylsauerstoff statt. Sie formulieren nun die Zwischenstufe der Ionenverschiebung nicht mehr, sondern nehmen einfach den Zerfall in Säure, Alkohol und ein freies Proton unter Mitwirkung eines Wassermoleküls an. Die Aktivierungsenergie wird nur dazu verbraucht, das H_2O Molekül an den Carbonylkohlenstoff zu bringen. Da Wasser nun schwächer basisch ist als OH^-, wird die Aktivierungsenergie für die saure Verseifung größer sein müssen als für die alkalische,

---

9) C.K.Ingold, Journ.chem.Soc. London, 1932, 756.

3) W.Hückel, Theoretische Grundlagen der org.Chemie I, 425-430.2.Aufl.(1934)

10) Davies u.Evans, Journ.chem.Soc. London, 1940, 344

da es in seine Ionen aufgespalten werden muß; diese Anschauung stimmt auch mit der Erfahrung überein.

Es bleibt nun darzulegen, warum bei tertiären Alkoholen dieser Weg der Esterhydrolyse nicht eingeschlagen wird. Eine sterische Behinderung der Protonanlagerung durch die Alkylgruppen ist sehr unwahrscheinlich, zumal ja eine Wasseranlagerung an die C=O Doppelbindung als Einleitung der Acetalverseifung nicht behindert wird. Viel näher liegt die Annahme, daß der Übergang des Protons vom Carbonyl- zum Äthersauerstoff gehemmt wird. Bei einer innermolekularen Wanderung des Protons erschiene diese Erklärung sehr gezwungen. Die Mitwirkung eines Moleküls Wasser bei diesem Übergang macht jedoch die sterische Hinderung verständlich. Denn dabei müßte das Wassermolekül in das Feld der Alkyle eindringen.

Daß die tertiären Alkoholgruppen tatsächlich so wirken, dafür spricht die oben schon erwähnte, zuerst ganz unerkärlich scheinende Beobachtung, daß beim Acetat des Dimethyl-methoxy-methylcarbinols, eines tertiären Alkohols, normale Esterverseifung eintritt. Hier vermittelt der Sauerstoff der Methoxygruppe die Wanderung des Protons, ein Bild, das Palomaa und Siitonen[7] ebenfalls gebrauchen, um die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten durch α ständigen Äthersauerstoff der Säure bei der normalen Esterverseifung zu erklären. Dieses Methoxy-sauerstoffatom wird wahrscheinlich selbst hydratisiert sein,

---

7) Palomaa, Siitonen, Ber.69, 1349.(1936)

und sein Hydratwasser erleichtert dem Proton den Weg zu dem bei tertiären Alkoholen sonst nur schwer zugänglichen Äthersauerstoff.

Der Unterschied der Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten von Acetal- und Esterverseifung sind somit durch einen verschiedenen Chemismus erklärt. Es werden also die Geschwindigkeiten verschiedener Vorgänge gemessen; bei der Acetalverseifung die Anlagerung des Protons an den Äthersauerstoff und die gleichzeitige Spaltung durch ein Molekül Wasser, bei der eigentlichen Esterverseifung die Anlagerung von Wasser an die Carbonyldoppelbindung des Komplexes, der am Äthersauerstoff bereits das Proton angelagert hat, und seine dadurch bewirkte Spaltung.

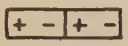
Die eigenen kinetischen Messungen sollten ursprünglich auf weitere cyclische Alkohole, Camphanole und Camphenilole ausgedehnt werden. Aus besonderen Umständen konnte jedoch das Untersuchungsmaterial nicht im geplanten Zeitraum fertiggestellt werden, sodaß sie aufgeschoben wurden. Beim Vergleich der kinetischen Untersuchungen mit kryoskopischen Molgewichtsbestimmungen fand Hückel[1] nur teilweise eine Übereinstimmung der Ergebnisse mit den theoretischen Überlegungen. Es müßte nämlich bei zwei Isomeren das langsamer reagierende auch das kleinere Molgewicht haben, d.h. weniger assoziiert sein. Das traf

---

1) W.Hückel u.Mitarbeiter, A.533, 134, 161.(1938)

nun nicht immer zu.[1] Der Grad der Assoziation ist aber nicht allein durch das Molgewicht zu bestimmen, hierbei können auch nur geringe Konzentrationsbereiche übersehen werden, mehr Erfolg verspricht in diesem Fall die Untersuchung des dielektrischen Verhaltens der Alkohole.

Debye[12] war der erste, der den eigenartigen Verlauf der Orientierungspolarisation von Äthanol in Benzol in Abhängigkeit von der Konzentration durch verschiedene Arten von Assoziation zu Doppelmolekülen zu deuten versuchte, und zwar nahm er folgende Grenzfälle an:



Kettenassoziation mit Momentvergrößerung bezw. Verdoppelung,

Assoziation mit Momentverkleinerung bezw. Quadrupolbildung mit dem Moment Null.

K.L.Wolf[13] konnte auf Grund eigener Arbeiten diese Vorstellungen erweitern und eine ausreichende und einleuchtende Erklärung des dielektrischen Verhaltens von Alkoholen geben. Seine Untersuchungen erstrecken sich aber nur auf die ersten Glieder aliphatischer Alkohole mit gerader und verzweigter Kette. Schon beim tertiären Butanol macht sich ein merkbarer Einfluß des Kohlenwasserstoffrestes auf den Assoziationsvorgang bemerkbar. Noch deutlicher muß dieser Einfluß werden, wenn der Kohlenwasserstoffrest die OH-Gruppe sterisch behindert, eine Möglichkeit, die von K.L.Wolf zwar gesehen wurde, auf die er aber

---

1) W.Hückel u.Mitarbeiter, A.533,161,(1938)
12) Debye, Handbuch der Radiologie, 4,633,(1925) u.6$_2$,69 (1934)
13) K.L.Wolf u.W.Herold, Z.phys.Chem.B.27,58,(1934)

nicht näher eingegangen ist.

In der vorliegenden Arbeit ist nun die Abhängigkeit der Orientierungspolarisation höherer cyclischer sekundärer Alkohole von der Konzentration und vom Lösungsmittel untersucht worden. Bei den ausgewählten Verbindungen ist die räumliche Anordnung der Atome völlig sichergestellt und ihre Bewegungsmöglichkeit begrenzt, ein Vorzug, den sie für die Untersuchung gegenüber den aliphatischen Kettenmolekülen besitzen.

Jedes Molekül erleidet in einem elektrischen Feld eine dielektrische Polarisation. Bei polaren Molekeln setzt sich diese aus zwei Anteilen zusammen: der Orientierungspolarisation der Dipole, die temperaturabhängig ist, und der temperaturunabhängigen Verschiebungs- oder Elektronenpolarisation P_{El} der Plus- und Minusladungen, die auch bei unpolaren Molekeln auftritt. Die Atompolarisation wird vernachlässigt. Die Molekularpolarisation wird nach Debye[14] durch die Formel

(1) $$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{d}$$ ausgedrückt, wobei ε die Dielektrizitätskonstante, M das Molekulargewicht und d die Dichte der betreffenden Substanz bedeutet. Diese Beziehung gilt auch für verdünnte Lösungen. Zur Bestimmung der Polarisation eines Stoffes in Lösung geht man folgendermaßen vor. Man löst die zu untersuchende Substanz in einem dipolfreien Lösungsmittel auf und bestimmt Dielektrizitätskonstante ε und Dichte d. Anstelle des Molgewichts muß das mittlere Molgewicht von Lösungsmittel und gelöster

---

14) Debye, Polare Molekeln.

Substanz eingesetzt werden. Als Maß für die Konzentration gelten die Molenbrüche f_1 und f_2, wobei sich der Index 1 immer auf das Lösungsmittel, der Index 2 auf den gelösten Stoff beziehen soll. Sind n_1 und n_2 die entsprechenden Molzahlen, so ist $\frac{n_1}{n_1+n_2} = f_1$ und $\frac{n_2}{n_1+n_2} = f_2$. Formel (1) geht dann über in die Beziehung:

(2) $$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M_1 f_1 + M_2 f_2}{d} .$$

Der vom Lösungsmittel herrührende Anteil $P_1 f_1$ der Gesamtpolarisation, der nach Gleichung (1) zu errechnen ist, wird von P abgezogen und aus der Differenz $P - P_1 f_1 = P_2 f_2$ P_2 bestimmt. Zur Berechnung von P_1 wurde die Dielektrizitätskonstante des reinen Lösungsmittels gemessen und von Zeit zu Zeit nachgeprüft. Sie wich nur wenig von den Werten der Literatur ab, blieb aber im Laufe der Messungen nicht vollständig konstant.

Für das Dipolmoment μ gilt die Beziehung $\mu = 0{,}0127 \cdot 10^{-18} \sqrt{(P_2 - P_{El})T}$ e.s.E. cm. P_{El}, die Elektronenpolarisation ist mit genügender Annäherung gleich der Molrefraktion im sichtbaren Licht. Benutzt wurde M_D, die Molrefraktion als Summe der Atomrefraktionen für n_D.

Die Dielektrizitätskonstante wurde mit dem Dielkometer von Haardt & Co., Düsseldorf, bestimmt. Die von Datow[15] eingeführte Verbesserung der Meßzelle wurde beibehalten.

Zur Dichtebestimmung diente ein 3,6 ccm fassendes Pyknometer. Die Genauigkeit von 0,0004 der Dichtewerte reichte für die Berechnung von P völlig aus.

---

15) Datow, Dissertat. Breslau 1939.

Molgewichte wurden z.T. selbst kryoskopisch nach Beckmann gemessen, z.T. Werte von Hückel und v.Schalscha[16] und W.Biltz[17] benutzt.

Die Abhängigkeit der Molekularpolarisation von der Konzentration wurde bei einer Reihe cyclischer sekundärer Alkohole bestimmt:

1). Um die Übereinstimmung der eigenen Messungen mit denen von Wolf und Mitarbeitern zu kontrollieren, wurde das von Hennings[18] untersuchte tertiäre Butanol in Benzol bei 30° nachgemessen.

2). Weiter wurden untersucht:
trans- α-Dekalol I, Schmp.49° (gef.Schmp.48-49°)
trans- ß -Dekalol I, Schmp.53° (gef.Schmp.53-54°)
Menthol, $[\alpha]_D$ = -46,55 (Benzol c=4)
α-Fenchol, $[\alpha]_D$ = -12,82 (Alkohol c=4)
in Benzol und Cyclohexan bei 20° und 60°. Bei 60° ist der gesamte Konzentrationsbereich von f_2=0 bis f_2=1 übersehbar.

3). trans-ß-Dekalol II, Schmp.75° (gef.Schmp.75°), wegen seiner geringeren Löslichkeit bei 40° und 60° in Benzol und Cyclohexan.

4). Cyclohexanol als einfachster cyclischer Alkohol bei 20° in Benzol und Cyclohexan.

5). Borneol und Isoborneol in Benzol bei 20° und 40°, in Cyclohexan bei 40° und 60°.
$[\alpha]_D$ Borneol = -36,99 (Alkohol c=4)
$[\alpha]_D$ Isoborneol = -33,21 (Alkohol c=4)

---

16) Hückel u.v.Schalscha, Journ.f.prakt.Chem.154,64 (1940)
17) W.Biltz, Z.phys.Chem.27,529 (1898)
18) Hennings, Dissert.Kiel 1935 u.Z.phys.Chem.B 28,267 (1935)

6). Menthol in Dioxan bei 20° und 60°.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den Tabellen 30-62 zusammengestellt und in den Abbildungen 1-9 graphisch dargestellt. P_2-P_{El} bedeutet Orientierungspolarisation. Das Moment ist in e.s.E. cm angegeben. Die Polarisationswerte bei kleineren Konzentrationen streuen ein wenig. Die Fehler rühren,wie Hennings[18] dargelegt hat, von der Bestimmung von ε her. Es wurden daher bei kleinen Konzentrationen z.T. mehrere Messungen ausgeführt, um eine Sicherheit des Kurvenverlaufes zu erhalten. Die Werte sind gut reproduzierbar, wie bei Borneol und ß-Dekalol II nachgewiesen wurde.

Zum Verständnis der Wolfschen Anschauung von der Assoziation von Dipolen in Lösung sei der Verlauf der Orientierungspolarisationskurve von Äthanol in Hexan kurz angedeutet. Die Kurve fällt zunächst von unendlicher Verdünnung bis zu einem Minimum ab, steigt dann stark an und sinkt wieder ab bis zu einem niedrigeren Wert als dem für unendliche Verdünnung. Den ersten Abfall erklärt Wolf[13] durch die Bildung von Doppelmolekülen mit kleinerem Moment, möglicherweise Quadrupolmolekülen mit dem Moment Null. Der dann folgende Anstieg wird hervorgerufen durch Dreiermoleküle, die eine Kettenassoziation zeigen, deren Moment wieder größer ist als das der einfachen.

---

18) Hennings, Dissertat.Kiel 1935.

13) Wolf, Herold, Z.phys.Chem. B. 27, 58.(1934)

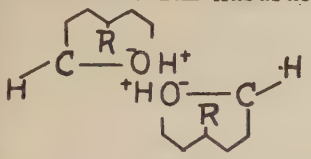
Der erneute Abfall der Kurve nach Überschreitung des Maximums wird durch noch höher zählige Assoziate verursacht. Alle Kurven der einfachen Alkohole verlaufen ähnlich.[18] In Benzol wird bei den einfachen Alkoholen zwar kein Minimum mehr beobachtet, das Minimum tritt aber beim Butanol schwach und beim tertiären Butanol recht deutlich in Erscheinung. Beim tertiären Butanol tritt insofern eine Änderung ein, als die Kurve weiter auseinandergezogen ist und das Maximum wie das Minimum flacher und nach höheren Konzentrationen hin verschoben sind.

Es sollen nun zunächst eigene Messungen in Benzol diskutiert werden. Die Polarisationskurven von α-Fenchol, α-Dekalol I, ß-Dekalol I, Menthol, Borneol und Isoborneol in Benzol (Abb.4,6,8) zeigen einen ganz regelmäßigen Abfall. Die Normalkurve der Alkoholpolarisation, wie man vielleicht den oben diskutierten Verlauf der Äthanolpolarisation nennen kann, erscheint bei den cyclischen Alkoholen so weit auseinandergezogen, daß gleichsam nur der anfängliche Abfall, der die Zusammenlagerung zu Zweiermolekülen andeutet, zur Beobachtung gelangt. Es ist dies auf Grund des räumlichen Baues der Alkohole verständlich. Betrachten wir zuerst die beiden Dekalole. Die OH-Gruppe ragt in den zweiten Kohlenwasserstoffring hinein, wird also von ihm weitgehend abgeschirmt. Eine Zusammenlagerung von zwei Molekülen ist so möglich, daß sich die OH-Gruppen zum unpolaren Quadrupol verknüpfen und die Kohlenwasserstoffreste sich flächenförmig, jedoch räumlich voneinander

---

18) Hennings, Dissertat.Kiel 1935.

entfernt, gegenüberstellen. Wie man sich die Zusammenlagerung ungefähr vorzustellen hat, zeigt nebenstehendes Schema, in dem zwar die sterische Behinderung des Hydroxyls nicht recht zum Ausdruck kommt. Dieses Doppelmolekül verhält sich nun nach außen wie ein völlig unpolares Gebilde. Ein drittes Molekül kann nicht ohne weiteres angelagert werden. Beim Menthol wirkt die Isopropylgruppe abschirmend. Beim Fenchol ist auch nur eine Zusammenlagerung zu Zweiermolekülen zu erwarten.



Vergleiche der Polarisationskurven mit Molgewichtsbestimmungen führen zu interessanten Ergebnissen. Die Molgewichte von Fenchol[16] und den beiden Dekalolen[1] sind von Hückel kryoskopisch bestimmt worden; vom Menthol wurden eigene Messungen in Benzol benutzt. Die Alkohole assoziieren nach diesen Messungen verschieden stark und zwar verhalten sich dabei Fenchol und α-Dekalol I Schmp.49° einerseits und Menthol und ß-Dekalol I Schmp.53° andererseits weitgehend ähnlich.

Das Molgewicht für Fenchol in Benzol bei einer Konzentration f_2=0,026 beträgt 171,5. Bei dieser Verdünnung liegen bestimmt nur Zweiermoleküle neben den einfachen vor. So läßt sich aus dem Molgewicht 171,5 auf 88,6 % Einermoleküle und 11,4 % Zweiermoleküle schließen. Das Moment und damit auch die Polarisation der Einfachmoleküle ist gegeben durch das Moment von Alkohol im Dampfzustand. Es ist

16) Hückel u.v.Schalscha, Journ.f.prakt.Chem.154,64,(1940).
1) Hückel u.Mitarbeiter, A.533,162,163,(1938).

für eine Reihe von Alkoholen zu μ = 1,73 D (ein D = 10^{-18} e.s.E. cm) bestimmt worden, und es liegt kein Grund vor, in unserem Fall einen anderen Wert anzunehmen. Die Orientierungspolarisation berechnet sich daraus zu 63,33. Ist nun das Moment der Doppelmoleküle tatsächlich gleich Null, so tragen nur die Einfachmoleküle zur Polarisation bei. Ihr Wert müßte demnach in unserem Beispiel mit f_2 = 0,026 88,6 % von 63,33 = 56,14 sein. Gemessen wurde für f_2=0,026 eine Orientierungspolarisation von55,9.(Soweit die Bestimmungen bei den geringen Konzentrationen nicht ausgeführt wurden, sind die Werte aus den Kurven extrapoliert). Es sind dies gut übereinstimmende Ergebnisse, die beweisen, daß hier tatsächlich nur eine Zusammenlagerung zu momentlosen Doppelmolekülen stattfindet. Der Vergleich von Molgewicht bei 6° und Polarisation bei 20° ist ohne weiteres möglich, da sogar die Temperatursteigerung um 40° ausser beim ß-Dekalol I keine allzugrosse Änderung von P_2-P_{El} hervorruft. Beim α-Dekalol I beträgt das Molgewicht bei einer Konzentration f_2 = 0,0168 169,4, das ergäbe also 10 % Zweiermoleküle neben 90 % Einfachmolekeln. Daraus berechnet sich eine Orientierungspolarisation von 57,0. Der gemessene Wert für f_2 = 0,0168 ist 57,5. Für Menthol und ß-Dekalol I stimmt diese Berechnung nicht mehr. Die Zahlen sollen kurz zusammengestellt sein.

Menthol:	ß-Dekalol I:
f_2=0,0155 Molgew.178,8	f_2=0,0152 Molgew.183,8
14,5% Zweiermoleküle	19,3% Zweiermoleküle
85,5% Einermoleküle	80,7% Einermoleküle
P_2-P_{El} ber. = 54,1	P_2-P_{El} ber. = 51,1
P_2-P_{El} gem. = 63,3	P_2-P_{El} gem. = 67,8

In den beiden letzteren Fällen liegen die Verhältnisse nicht so klar. Es ist wohl bei Menthol und ß-Dekalol I so, daß sich auch andere Zweiermoleküle bilden, deren Moment zwischen 0 und μ_1 liegt, bezw. $> \mu_1$ ist. Denn für 20° ist das Moment des ß-Dekalols I bei f_2 = 0,0206 1,79 D, das des Menthols bei f_2 = 0,0200 1,72 D. Die Anzahl der Doppelmoleküle mit Moment kann aber nur gering sein, sodaß es in der Orientierungspolarisationskurve nicht zum Ausdruck kommt, oder sie nimmt mit wachsender Konzentration schnell ab.

Die schon durch Molgewichtsbestimmungen bemerkte stärkere Assoziation von Menthol und ß-Dekalol I tritt auch in dem Polarisationsverlauf dieser Alkohole in Cyclohexan in Erscheinung. In dem weniger entassoziierend wirkenden Cyclohexan überschreiten beide Kurven das Minimum und steigen von f_2 = 0,5, wenn auch sehr wenig, so doch aber deutlich an. (Abb.5). Dieser Anstieg ist auf Ausbildung von Dreierassoziaten zurückzuführen.

Fenchol und α-Dekalol I erreichen auch in Cyclohexan noch nicht das Minimum. (Abb.3).

Der Vergleich der kryoskopisch und dielektrisch bestimmten Assoziationen sei auch für Fenchol und trans- α - Dekalol I in Cyclohexan durchgeführt.

Fenchol:	tr.- α -Dekalol I:
f_2=0,0215 Molgew.218,0	f_2=0,0194 Molgew.243,5
41,5% Zweiermoleküle	58,0% Zweiermoleküle
58,5% Einermoleküle	42,0% Einermoleküle
P_2-P_{El} ber. = 37,1	P_2-P_{El} ber. = 26,6
P_2-P_{El} gem. = 47,8	P_2-P_{El} gem. = 47,5

Die Gegenüberstellung der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung in Cyclohexan und der Orientierungspolarisation zeigt kein so eindeutiges Ergebnis wie die in Benzol. Die Polarisationswerte fallen hier weniger stark ab, als dem kryoskopisch bestimmten Molekulargewicht entspricht, wenn man nur Doppelmoleküle mit dem Moment Null annimmt. Es berechnen sich für Konzentrationen, für die exakte Messungen der Orientierungspolarisation möglich werden, nach der kryoskopischen Bestimmung Molekulargewichte, die zwar noch erheblich unter dem doppelten des normalen liegen, aber immerhin so hoch sind, daß die Anwesenheit von Dreiermolekülen nicht ausgeschlossen ist, wenn diese auch sicher nicht einen wesentlichen Teil der Assoziate ausmachen können. Sie würden aber natürlich den Wert der Orientierungspolarisation erheblich erhöhen.
Ob an der Differenz von berechneter und beobachteter Orientierungspolarisation nun die Anwesenheit von Dreiermolekülen schuld ist, oder ob neben momentfreien Doppelmolekülen auch solche mit Moment vorhanden sind, läßt sich nicht entscheiden.

Der Einfluß der Temperatur auf die Orientierungspolarisation ist der von Hennings[18] diskutierte. Der Abfall der Kurven bei höheren Temperaturen ist weniger steil. Jedoch tritt hier noch eine Besonderheit zu Tage. In dem Konzentrationsbereich, in dem hauptsächlich Zweierassoziation vorliegt, verläuft die Kurve für die höhere Temperatur bei Hennings[18] immer über der für die tiefere. Es ist verständlich, daß die Assoziation bei höheren Temperaturen geringer ist. Bei den auseinandergezogenen Kurven der sterisch behinderten Alkohole treten Feinheiten nun besser hervor als in denen der stark assoziierten. Hier überschneiden sich die Kurven für 20° und 60°. In Benzol liegt der Schnittpunkt in der Reihenfolge Menthol, α-Dekalol I, ß-Dekalol I, Fenchol nach steigender Konzentration geordnet. In Cyclohexan liegt er nur noch für Fenchol im meßbaren Bereich. Bei höherem f_2 verhalten sich die Kurven normal. Worauf die Umkehrung des Assoziationsgrades für kleinere Konzentrationen zurückzuführen ist, ist noch unklar. Eine Änderung der Art der Assoziation läßt sich schlecht annehmen, weil ja im Vergleich mit kryoskopischen Messungen für Fenchol und α-Dekalol I in Benzol bei 20° das Moment Null für die Assoziate berechnet werden konnte.

Wie aus Abbildung 2 ersichtlich, zeigt Cyclohexanol in Benzol und Cyclohexan den Verlauf der Äthanolassoziation in Hexan. In Cyclohexan ist jedoch der Unterschied zwischen Minimum und Maximum erheblich größer, der

---

18) Hennings, Dissertat.Kiel 1935.

Kurvenanstieg demnach viel steiler, eine Erscheinung, die auch beim tertiären Butanol[18] auftritt. (Abb.1).

Beim Vergleich mit den Messungen von Hennings[18] am tertiären Butanol in Benzol bei 30° liefern die eigenen Werte einen im Prinzip gleichen Kurvenzug, nur liegen sie durchweg um eine Einheit der Polarisation höher. (Abb.1) Das eigenartige Maximum bei geringen Konzentrationen, für das Hennings keine rechte Erklärung wußte, ist jedoch nicht reproduzierbar, dürfte auch recht unwahrscheinlich sein, zumal die Kurve dem Endwert 63,33 (μ = 1,73 D) für unendliche Verdünnung zustreben soll.

Ein ganz anderes Kurvenbild liefert das trans-ß-Dekalol II Schmp.75°. (Abb.7). Bei kleinen Konzentrationen macht sich ein leichter Anstieg der Polarisation bemerkbar, der in Cyclohexan und Benzol bei 60° über ein flaches Maximum zu einem geringen Minimum führt. Darauf folgt ein deutlicher Anstieg. Bei 40° ist Maximum und Minimum zur Horizontalen zusammengedrückt. Ein erneuter Anstieg ist auch hier wieder zu bemerken, bis die Löslichkeit eine weitere Untersuchung verbietet.

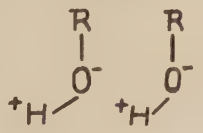
Kryoskopische Molgewichtsbestimmungen[1] zeigen, daß ß-Dekalol II nur mäßig assoziiert ist. Bei den kleinen Konzentrationen, bei denen die Polarisationskurve bereits ansteigt, sind mit Bestimmtheit Dreiermoleküle noch nicht in solchem Maße vorhanden, daß der Anstieg dadurch bewirkt werden könnte. Die Zunahme der Polarisationswerte kann also nur durch eine zweite Art der

---

18) Hennings, Dissertat.Kiel 1935.

1) Hückel u.Mitarbeiter, A. 533, 163. (1938)

Assoziation zu Doppelmolekülen erklärt werden, deren Moment größer ist als das der Einfachmoleküle. Bei kleinen Konzentrationen überwiegt nun die Zahl der Doppelmoleküle mit größerem Moment, die dann nach höherem f_2 hin von der anderen Art überflügelt wird, bis die Bildung von Dreierkomplexen wie bei anderen Alkoholen einen Anstieg der Polarisationskurve zur Folge hat. Auch die Werte der Dipolmomente ($\mu \sim 1{,}80$ D) von ß-Dekalol II in Benzol bei 60° lassen auf Doppelmolekül mit höherem Moment schließen. Sie liegen merklich über dem für Einfachmoleküle gefundenen Wert von 1,73 D, während die aller anderen sterisch behinderten Alkohole bei 60° in Benzol unter diesem Wert bleiben. In den Doppelmolekülen mit größerem Moment liegt die von Wolf[13] angenommene Kettenassoziation vor. Die



beiden verschiedenen Zweierassoziate (erster Art = kettenassoziiertes Doppelmolekül mit größerem Moment, zweiter Art = Quadrupolmolekül mit dem Moment Null) werden sich nun mit steigender Konzentration verschieden verhalten, d.h. sie werden verschieden schnell verbraucht werden. Es bestehen zunächst Gleichgewichte zwischen den Einzelmolekülen (E), den Doppelmolekülen beider Arten (D_I und D_{II}) und dem kettenassoziierten Dreiermolekül (D_r) nach dem Schema

$$2\,E \rightleftharpoons D_I \qquad\qquad 2\,E \rightleftharpoons D_{II}$$

$$E + D_I \rightleftharpoons D_r \qquad\qquad E + D_{II} \rightleftharpoons D_r$$

---

13) Wolf u.Herold, Z.phys.Chem.B 27, 58, (1934)

Bei der Bildung eines Dreiermoleküls aus einem Doppelmolekül erster Art braucht sich an dieses nur ein weiteres anzulagern, das Quadrupolmolekül muß dazu erst entassoziieren oder sich in eines der ersten Art umwandeln. So wird verständlich, warum mit wachsender Konzentration die Polarisation abnimmt bezw. nicht mehr weiter ansteigt, bis dann der Einfluß der Dreiermoleküle auch im Kurvenbild in Erscheinung tritt.

Es muß nun erklärt werden, warum beim ß-Dekalol II zum Unterschied von den anderen Alkoholen beide Arten der Assoziation zur Ausbildung kommen können. Die Hydroxylgruppe des Dekalols ist sterisch nicht behindert, setzt also einer Kettenassoziation nicht den Widerstand entgegen, wie dies z.B. beim ß-Dekalol I der Fall ist. Seine flächenartigen Kohlenwasserstoffringe üben sicher Kohäsionskräfte aufeinander aus. Sie können aber nur dann in Wechselwirkung miteinander treten, wenn Kettenassoziation vorliegt, da sie bei der anderen Art räumlich zu weit entfernt stehen. So ist also die erste Art der Assoziation hier energetisch viel begünstigter als in den anderen Fällen und kann daher auch in Erscheinung treten.

Daß diese Anschauung sehr wahrscheinlich ist, zeigt die Untersuchung eines weiteren Isomeren des ß-Dekalols II, dessen OH-Gruppe ebenfalls sterisch nicht behindert ist, des cis-ß-Dekalols Schmp.105°. Es ist dies aber so wenig löslich, daß bei 60° in Benzol nur Konzentrationen bis f_2 = 0,10 gemessen werden konnten. In dem übersehbaren Gebiet sind die Polarisationswerte sehr ähnlich denen des

trans-ß-Dekalols II Schmp.75°. Da aber nur wenige Werte vorhanden sind, sind sie nicht besonders angeführt. Es wird das Verhalten anderer sterisch nicht behinderter Alkohole mit größeren Kohlenwasserstoffresten untersucht werden müssen, um die Richtigkeit der obigen Anschauung zu beweisen.

Der Vergleich der Kurven von Cyclohexanol und Isopropanol[18] (Abb.2) zeigt den ähnlichen Verlauf, im besonderen in Cyclohexan. Der geringe Größenunterschied der Polarisationswerte wird wohl zum größten Teil durch die verschiedenen Meßtemperaturen bewirkt. In Benzol jedoch treten am Anfang Unterschiede auf, die eine andere Ursache haben müssen, und die mit der Theorie der Zweierkettenassoziation mit vergrößertem Moment erklärt werden können. Während die Kohlenwasserstoffreste des Isopropanols noch zu klein sind, können doch die hydrierten Benzolringe schon solche Kohäsionskräfte aufeinander ausüben, daß Assoziation mit vergrößertem Moment eintritt. Daher beträgt auch der Wert μ = 1,81 D für Cyclohexanol in Benzol bei geringer Konzentration, während er für Isopropanol in ungefähr gleich konzentrierter Lösung nur 1,69 D ausmacht. In Cyclohexan liegen zwar beide Werte unter 1,73 D, der des Cyclohexanols mit μ = 1,56 D aber erheblich über μ = 1,40 D für Isopropanol.

In diesem Zusammenhange betrachten wir noch einmal Abbildung 8. Wie zu erwarten war, sinkt auch die Polarisation von Borneol und Isoborneol mit steigender

---

18) Hennings, Dissertat.Kiel 1935.

Konzentration, beim letzteren freilich nur auffallend wenig. Kryoskopische Bestimmungen zeigen, daß Isoborneol viel weniger assoziiert ist als Borneol.[17] Dennoch liegt für Messungen in Benzol für kleines f_2 seine Polarisationskurve unter der des Borneols, in Cyclohexan dagegen stets darüber. Es scheint also auch hier bei Borneol in Benzol Zweierkettenassoziation stattzufinden, die vom Benzol vielleicht weniger entassoziiert wird als von Cyclohexan. Es müßte dann jedoch angenommen werden, daß die entassoziierende Wirkung der beiden Lösungsmittel für Zweierketten gerade umgekehrt ist wie für Quadrupole.

In Abbildung 9 ist die Orientierungspolarisation von Menthol in Dioxan bei 20° und 60° dargestellt. Diese Kurven weisen zwei Besonderheiten gegenüber denen von Menthol in Cyclohexan und Benzol auf, während sich das System Äthanol-Dioxan recht wenig von dem Äthanol-Benzol unterscheidet.[19] Bei der tiefen Temperatur liegt bei f_2=0,04 ein deutliches Minimum, das in ein flaches Maximum übergeht und von da an normal wie in den anderen Lösungsmitteln abfällt. Bei 60° ist der gleiche eigenartige Verlauf nur noch angedeutet, von f_2=0,05 an sinkt die Kurve monoton ab. Die zweite Eigentümlichkeit ist folgende: Die Polarisation für höhere Temperaturen ist durchweg geringer als die für tiefe, während es in Cyclohexan im gesamten Gebiet und in Benzol wenigstens von f_2=0,04 an aufwärts genau

17) W.Biltz, Z.phys.Chem. 27, 529 (1898).
19) Harms, Dissertat.Würzburg, 1937.

umgekehrt ist. Erklärungen für dieses Verhalten lassen sich nicht ohne weiteres geben, dazu müßten auch sämtliche anderen Alkohole in Dioxan untersucht werden. Vielleicht findet in dem zwar dipollosen, aber sehr leicht polarisierbaren Dioxan keine gewöhnliche Assoziation des Alkohols statt. Es können vielmehr Menthol-Dioxankomplexe wechselnder Zusammensetzung auftreten und die Eigentümlichkeiten bedingen.

Die Kurvenbilder erklären aber schließlich noch etwas anderes als die Art der Assoziation der Alkoholmoleküle. Sie machen nämlich die verschieden hohen Dielektrizitätskonstanten der Alkohole verständlich. Ausschlaggebend ist, an welcher Stelle der für verschiedene Alkohole verschieden weit auseinandergezogenen Kurven der Wert des reinen Alkohols liegt. Die Dielektrizitätskonstanten der einzelnen Alkohole seien kurz zusammengestellt:

Alkohol	ε	
Fenchol	3,71	
tr.- α-Dekalol I	3,76	(60°)
Menthol	3,90	
tr.-ß-Dekalol I	3,97	
tr.-ß-Dekalol II	7,47	(80°)
tert. Butanol	11,66	(30°)
Cyclohexanol[x)]	15,0	(20°)
Äthanol	25,0	

---

x) Der Wert für Cyclohexanol stammt aus den Eichwerten der Dielkometerflüssigkeiten von Haardt & Co.

trans- α -Dekalol I Schmp.49° und α -Fenchol, die am meisten sterisch behindert sind und daher in Benzol und Cyclohexan bereits vor dem Minimum mit dem Wert des reinen Alkohols aufhören, haben auch die kleinsten Dielektrizitätskonstanten. Menthol und trans-ß-Dekalol I Schmp.53° überschreiten wenigstens in Cyclohexan das Minimum. trans-ß-Dekalol II Schmp.75° wird an einer höheren Stelle des Anstiegs getroffen, sodaß hier Dreiermoleküle die Dielektrizitätskonstante bestimmen. Die Kurve des tertiär Butanols überschreitet gerade das Maximum, während Cyclohexanol und Äthanol bereits den erneuten Abfall zeigen. Wenn auch die Temperaturen, bei denen die Dielektrizitätskonstanten gemessen wurden, nicht die gleichen sind, so ändert das an dem Ergebnis nur sehr wenig.

Es wurde behauptet, daß die Kurve des trans-ß-Dekalols II das Maximum nicht mehr erreicht; dazu ist zu sagen: Da sich die Größe der Dielektrizitätskonstanten in dem hier gegebenen Temperaturintervall von 20° nur sehr wenig ändern wird, bei 60° vielleicht noch etwas höher wäre, kann mit dem bei 80° bestimmten Wert für ε die Orientierungspolarisation berechnet werden. Die im Anstieg befindliche Kurve des ß-Dekalols II läuft nun deutlich auf diesen Punkt zu und läßt so mit großer Wahrscheinlichkeit vermuten, daß sie das Maximum nicht mehr überschreitet.

Zusammenfassung.

1). Es wird zunächst durch zahlreiche Messungen der Verseifungsgeschwindigkeit der Phthalate von Cyclohexanol und den beiden isomeren o-Methylcyclohexanolen mit Lauge der Geltungsbereich der Arrheniusschen Gleichung nachgeprüft. Als Grund für das teilweise Nichtgelten der Beziehung für bestimmte Temperaturbereiche beim Cyclohexanol und cis-o-Methylcyclohexanol wird der kolloide Zustand der Alkalisalze dieser Verbindungen angenommen.

2). Arbeiten von Palomaa und Mitarbeitern über die saure Verseifung von Estern und Acetalen werden nach neuen Gesichtspunkten ausgewertet. Es werden aus den gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten errechnet und dabei zwei verschiedene Typen der Verseifung festgestellt, die als Acetalverseifung mit sehr großen q- und α -Werten und als Esterverseifung mit normalen Größen unterschieden werden. Es wird der Chemismus beider Reaktionen beschrieben und der Grund angegeben, warum die Ester tertiärer Alkohole Acetalverseifung erleiden.

3). Es wird die dielektrische Polarisation cyclischer Alkohole in Abhängigkeit von Lösungsmittel und Konzentration gemessen. Beim Vergleich mit Untersuchungen von K.L.Wolf und Mitarbeitern an einfachen aliphatischen Alkoholen werden prinzipielle Unterschiede nicht gefunden. Die sterisch behinderten cyclischen Alkohole

zeigen meist nur Assoziation zu momentlosen Zweiermolekülen. Die Polarisationskurve des Äthanols in Hexan erscheint so auseinandergezogen, daß nur der erste Abfall bezw. nur ein sehr flaches Minimum zur Betrachtung kommt. Eine andere Art der Zweierassoziation, nämlich Kettenassoziation mit vergrößertem Moment, zeigt das sterisch nicht behinderte trans-ß-Dekalol II, dessen flächenartigen großen Kohlenwasserstoffreste durch Kohäsionswirkung eine Kettenassoziation energetisch begünstigen können.

4). Es kann die Verschiedenheit der Dielektrizitätskonstanten einiger Alkohole erklärt werden. Auschlaggebend für die Größe der Dielektrizitätskonstanten ist, an welcher Stelle der Polarisationskurve der Wert des reinen Alkohols liegt.

Tabelle 1.

Cyclohexylphthalat Schmp.97°
Verseifung mit Kalilauge
Aktivierungsenergien q in kcal und Aktionskonstanten $\alpha \cdot 10^{-8}$

	q	$\alpha \cdot 10^{-8}$
50°/40°	15,19	12,5
60°/50°	14,41	3,72
70°/60°	13,59	1,08
80°/70°	13,47	0,902
90°/80°	13,67	1,20
60°/40°	14,81	6,80
70°/50°	14,01	1,99
80°/60°	13,53	0,982
90°/70°	13,57	1,04
70°/40°	14,43	3,69
80°/50°	13,84	1,53
90°/60°	13,57	1,04
80°/40°	14,21	2,59
90°/50°	13,80	1,44
90°/40°	14,11	2,21

Tabelle 2.

Cyclohexylphthalat
Verseifung mit Kalilauge
Geschwindigkeitskonstanten

40°	50°	60°	70°	80°	90°
0,0301	0,0655	0,130	0,234	0,409	0,695
0,0304	0,0649	0,127	0,232	0,409	0,700
0,0308	0,0647	0,131	0,232	0,406	0,703
0,0311	0,0651	0,128	0,233	0,409	0,694
0,0306	0,0652	0,127		0,408	0,698
	0,0660	0,127			
	0,0648	0,128			
	0,0652				

Tabelle 3.

Cyclohexylphthalat
Messungen mit KOH T = 40°
Titer HCl: 0,0200, Titer KOH: 0,0203, angew. 200 ccm KOH
v = 19,88 ccm

Einwage: 0,46494 g

t	ccm	k
0	10,33	
1331	7,79	0,0286
1695	7,25	0,0295
1908	7,05	0,0288
2780	6,08	0,0304
3406	5,61	0,0303
4143	5,07	0,0313
4561	4,81	0,0319
		0,0301

S_∞ = 1,552

Einwage: 0,46484 g

t	ccm	k
0	10,48	
1330	7,80	0,0294
1694	7,26	0,0303
1907	7,03	0,0300
2779	6,08	0,0310
3405	5,65	0,0303
4142	5,11	0,0312
4560	4,93	0,0306
		0,0304

S_∞ = 1,556

Einwage: 0,46580 g

t	ccm	k
0	10,46	
1327	7,74	0,0303
1695	7,18	0,0312
1905	6,93	0,0311
2788	6,10	0,0304
3406	5,61	0,0305
4140	5,09	0,0312
4553	4,89	0,0309
		0,0308

S_∞ = 1,518

Einwage: 0,46480 g

t	ccm	k
0	10,50	
1326	7,72	0,0310
1694	7,20	0,0314
1904	6,99	0,0307
2787	6,10	0,0307
3405	5,59	0,0311
4139	5,11	0,0313
4552	4,89	0,0313
		0,0311

S_∞ = 1,558

Tabelle 4.

Cyclohexylphthalat
Messungen mit KOH T=50°
Titer HCl: 0,0200, Titer KOH: 0,0198, angew. 200 ccm KOH
v = 19,81 ccm

Einwage: 0,45340 g

t	ccm	k
0	9,55	
260	8,03	(0,0914)
475	7,94	(0,0537)
550	7,68	(0,0559)
1125	6,12	0,0650
1320	5,76	0,0653
1538	5,45	0,0651
1950	4,94	0,0649
		0,0651

S_∞ = 1,518

Einwage: 0,45460 g

t	ccm	k
0	9,76	
260	8,43	(0,0737)
475	7,96	(0,0579)
550	7,69	(0,0599)
1126	6,15	0,0658
1320	5,83	0,0649
1539	5,53	0,0638
1951	4,99	0,0642
		0,0647

S_∞ = 1,469

Einwage: 0,45414 g

t	ccm	k
0	9,90	
145	9,28	(0,0548)
790	6,96	0,0655
990	6,52	0,0647
1380	5,81	0,0641
1487	5,59	0,0657
1611	5,45	0,0645
		0,0649

S_∞ = 1,488

Einwage: 0,45501 g

t	ccm	k
0	9,92	
146	9,29	(0,0548)
791	6,94	0,0660
991	6,48	0,0657
1381	5,78	0,0647
1487	5,57	0,0659
1612	5,42	0,0650
		0,0655

S_∞ = 1,453

Titer KOH: 0,0201

Einwage: 0,48480 g

t	ccm	k
0	9,48	
82	9,05	0,0635
180	8,59	0,0635
270	8,17	0,0661
360	7,82	0,0657
453	7,44	0,0673
		0,0652

S_∞ = 0,552

Einwage: 0,48200 g

t	ccm	k
0	9,80	
90	9,21	(0,0776)
180	8,84	0,0659
270	8,43	0,0657
375	7,99	0,0662
460	7,66	0,0664
540	7,40	0,0658
		0,0660

S_∞ = 0,665

Einwage: 0,48316 g

t	ccm	k
0	9,68	
90	9,10	(0,0774)
180	8,76	0,0641
270	8,43	0,0648
375	7,98	(0,0627)
460	7,62	0,0649
540	7,34	0,0654
		0,0648

S_∞ = 0,624

Tabelle 5.

Cyclohexylphthalat
Messungen mit KOH T=60°

Titer HCl: 0,0200, Titer KOH: 0,0201, angew. 200 ccm KOH
v = 19,75 ccm

Einwage: 0,48310 g

t	ccm	k
0	9,80	
60	9,07	(0,143)
120	8,51	0,136
180	8,04	0,132
270	7,43	0,128
330	7,10	0,126
450	6,43	0,128
		0,130

S_∞ = 0,620

Einwage: 0,48780 g

t	ccm	k
0	9,59	
60	8,94	(0,171)
120	8,45	0,143
180	7,95	0,124
270	7,37	0,121
330	6,99	0,123
450	6,31	0,126
		0,127

S_∞ = 0,431

Titer: KOH 0,01943

Einwage: 0,47822 g

t	ccm	k
0	9,12	
60	8,57	(0,115)
120	8,02	0,127
180	7,49	0,133
250	7,12	0,123
300	6,77	0,141
360	6,42	0,130
420	6,10	0,131
		0,131

S_∞ = 0,156

Einwage: 0,48271 g

t	ccm	k
0	9,84	
60	9,25	0,133
120	8,72	0,135
180	8,28	0,133
250	7,85	0,122
300	7,50	0,127
360	7,23	0,123
420	6,90	0,125
		0,128

S_∞ = 1,909
Es wurden 220 ccm Lauge angewendet, da S_∞ sonst negativ.

Einwage: 0,46244 g

t	ccm	k
0	9,33	
54	8,78	0,135
174	7,93	0,119
234	7,43	0,128
294	7,13	0,123
356	6,80	0,123
414	6,44	0,128
		0,127

S_∞ = 0,784

Einwage: 0,46049 g

t	ccm	k
0	9,48	
62	8,81	0,140
182	7,94	0,124
242	7,50	0,127
302	7,17	0,124
364	6,83	0,125
422	6,57	0,123
		0,124

S_∞ = 0,870

Tabelle 6.

Cyclohexylphthalat
Messungen mit KOH T = 70°

Titer HCl: 0,0200, v = 19,67 ccm angew. 200 ccm KOH

Titer KOH: 0,1943
Einwage: 0,46182 g

t	ccm	k
0	8,85	
45	8,12	0,244
90	7,55	0,236
195	6,54	0,226
285	5,83	0,228
330	5,48	0,235
385	5,12	0,240
		0,234

S_∞ = 0,808

Titer KOH: 0,01910
Einwage: 0,45824 g

t	ccm	k
0	8,84	
45	8,02	(0,296)
105	7,32	0,238
220	6,23	0,227
285	5,75	0,231
345	5,39	0,228
405	5,02	0,233
450	4,78	0,233
		0,232

S_∞ = 0,623

Titer KOH: 0,01910
Einwage: 0,46107 g

t	ccm	k
0	9,09	
35	8,44	(0,253)
80	7,81	0,235
125	7,27	0,233
170	6,81	0,228
		0,232

S_∞ = 0,509

Tabelle 7.

Cyclohexylphthalat
Messungen mit KOH T = 80°

Titer HCl: 0,0200, Titer KOH: 0,02025, angew. 200 ccm KOH
v = 19,58 ccm

Einwage: 0,46248 g

t	ccm	k
0	9,11	
25	8,44	0,417
55	7,80	0,405
115	6,75	0,412
145	6,38	0,403
175	6,01	0,407
		0,409

S_∞ = 1,602

Einwage: 0,46440 g

t	ccm	k
0	9,01	
30	8,24	0,414
66	7,50	0,408
90	7,11	0,400
115	6,67	0,414
		0,409

S_∞ = 1,524

Titer KOH: 0,01920
Einwage: 0,45805 g

t	ccm	k
0	8,21	
30	7,50	0,414
55	7,03	0,404
85	6,50	0,410
115	6,08	0,406
155	5,60	0,402
197	5,18	0,400
362	3,98	0,407
		0,406

S_∞ = 0,730

Titer KOH: 0,02055
Einwage: 0,49058 g

t	ccm	k
0	8,64	
35	7,70	(0,436)
60	7,21	0,416
90	6,69	0,409
115	6,31	0,406
285	4,60	0,401
315	4,33	0,411
345	4,05	(0,433)
		0,409

S_∞ = 0,769

Tabelle 8.

Cyclohexylphthalat
Messungen mit KOH T = 90°
v = 19,45 ccm

Titer HCl: 0,0200, Titer KOH: 0,02055, angew.200 ccm KOH

Einwage: 0,48878 g

t	ccm	k
0	8,15	
25	7,23	(0,752)
50	6,50	0,686
75	5,97	(0,663)
100	5,42	0,690
130	4,91	0,703
150	4,67	0,691
175	4,34	0,704
		0,695

S_∞ = 0,841

Einwage: 0,48881 g

t	ccm	k
0	7,97	
25	7,11	(0,663)
50	6,42	(0,669)
75	5,82	0,687
100	5,31	0,704
130	4,84	0,706
150	4,58	0,704
175	4,39	(0,669)
		0,700

S_∞ = 0,840

Einwage: 0,49009 g

t	ccm	k
0	8,17	
25	7,28	(0,659)
50	6,59	(0,641)
75	5,98	(0,656)
100	5,41	0,691
130	4,89	0,705
160	4,52	0,696
190	4,11	0,723
		0,703

S_∞ = 0,788

Einwage: 0,48898 g

t	ccm	k
0	8,09	
25	7,20	0,668
50	6,49	0,670
75	5,90	0,678
100	5,38	0,696
130	4,87	0,710
160	4,48	0,709
190	4,10	0,728
		0,694

S_∞ = 0,833

Tabelle 9.

Cyclohexylphthalat Schmp.97°
Verseifung mit Natronlauge
Aktivierungsenergien q in kcal und
Aktionskonstanten $\alpha \cdot 10^{-8}$

	q	$\alpha \cdot 10^{-8}$
50°/40°	13,92	1,70
80°/70°	13,64	1,15
70°/50°	14,09	2,23
70°/40°	14,06	2,14
80°/50°	13,98	1,87
80°/40°	13,96	1,82

Tabelle 10.
Cyclohexylphthalat
Verseifung mit Natronlauge
Geschwindigkeitskonstanten

40°	50°	70°	80°
0,0324	0,0644	0,231	0,409
0,0329	0,0641	0,232	0,406
0,0311	0,0639	0,232	0,409
0,0318	0,0642		0,411
0,0321	0,0642		0,411
			0,409

Tabelle 11.

Cyclohexylphthalat
Messungen mit NaOH T = 40°

Titer HCl: 0,0200, Titer NaOH: 0,0201, angew.200 ccm NaOH
v = 19,88 ccm

Einwage: 0,47606 g

t	ccm	k
0	10,25	
837	8,12	0,0337
1210	7,52	0,0325
1442	7,19	0,0320
2270	6,16	0,0318
2527	5,90	0,0322
2888	5,60	0,0319
3752	4,90	0,0327
		0,0324

S_∞ = 0,904

Einwage: 0,46177 g

t	ccm	k
0	10,12	
835	8,22	0,0325
1208	7,62	0,0321
1440	7,27	0,0324
2268	6,25	0,0332
2525	6,02	0,0330
2886	5,68	0,0334
3750	5,04	0,0339
		0,0329

S_∞ = 1,480

Einwage: 0,47594 g

t	ccm	k
0	10,04	
851	8,12	0,0306
1216	7,51	0,0307
1448	7,14	0,0311
2279	6,12	0,0316
2523	5,91	0,0313
2880	5,57	0,0316
3764	4,97	0,0311
		0,0311

S_∞ = 0,909

Einwage: 0,46700 g

t	ccm	k
0	10,28	
851	8,28	0,0324
1216	7,70	0,0311
1448	7,32	0,0318
2279	6,31	0,0319
2523	6,10	0,0315
2880	5,73	0,0323
3764	5,14	0,0316
		0,0318

S_∞ = 1,269

Tabelle 12.

Cyclohexyphthalat
Messungen mit NaOH T = 50°

Titer HCl: 0,0200, Titer NaOH: 0,01975, angew.200 ccm NaOH
v = 19,81 ccm

Einwage: 0,45480 g

t	ccm	k
0	10,02	
175	9,13	0,0644
752	7,14	0,0638
1353	5,85	0,0645
1460	5,70	0,0637
2029	4,95	0,0636
2766	4,20	0,0654
4067	3,33	(0,0689)
		0,0642

S_∞ = 1,411

Einwage: 0,45498 g

t	ccm	k
0	9,98	
175	9,12	0,0628
751	7,14	0,0633
1352	5,82	0,0649
1459	5,71	0,0632
2028	4,94	0,0636
2765	4,24	0,0639
4066	3,42	0,0654
		0,0639

S_∞ = 1,404

Einwage: 0,45650 g

t	ccm	k
0	9,57	
100	8,90	(0,0909)
663	7,20	(0,0615)
1283	5,89	(0,0619)
1380	5,62	0,0651
1940	4,93	0,0634
2677	4,24	0,0633
3983	3,41	0,0647
		0,0641

S_∞ = 1,343

Einwage: 0,45490 g

t	ccm	k
0	9,58	
100	9,03	(0,0725)
662	7,17	0,0634
1282	5,83	0,0644
1379	5,68	0,0642
1939	4,92	0,0646
2676	4,24	0,0643
3982	3,41	0,0656
		0,0644

S_∞ = 1,407

Tabelle 13.

Cyclohexylphthalat
Messungen mit NaOH T = 70°

Titer HCl: 0,0200, Titer NaOH: 0,0204, angew. 200 ccm NaOH
v = 19,67 ccm

Einwage: 0,48934 g

t	ccm	k
0	9,88	
40	9,09	0,235
86	8,37	0,226
126	7,79	0,230
166	7,30	0,232
295	6,11	0,228
362	5,60	0,232
432	5,14	0,235
		0,231

S_∞ = 0,669

Einwage: 0,48938 g

t	ccm	k
0	9,01	
45	8,30	0,225
85	7,71	0,236
125	7,22	0,236
255	6,10	0,225
321	5,55	0,235
391	5,12	0,236
		0,232

S_∞ = 0,667

Tabelle 14.

Cyclohexylphthalat
Messungen mit NaOH T = 80°

Titer HCl: 0,0200, Titer NaOH: 0,0204, angew.200 ccm NaOH
v = 19,58 ccm

Einwage: 0,49238 g

t	ccm	k
0	9,04	
30	8,20	0,393
60	7,53	0,389
90	6,91	0,399
120	6,35	0,413
150	5,91	0,419
180	5,49	0,423
		0,409

S_∞ = 0,546

Einwage: 0,49156 g

t	ccm	k
0	8,75	
25	8,08	0,408
55	7,39	0,403
85	6,85	0,394
115	6,33	0,405
145	5,92	0,401
175	5,44	0,425
		0,406

S_∞ = 0,579

Einwage: 0,49060 g

t	ccm	k
0	8,70	
25	8,02	0,411
55	7,34	0,412
85	6,80	0,402
115	6,31	0,403
145	5,90	0,404
175	5,44	0,424
		0,409

S_∞ = 0,618

Einwage: 0,49160 g

t	ccm	k
0	8,88	
30	8,10	(0,378)
60	7,40	0,396
85	6,89	0,405
120	6,26	0,418
150	5,85	0,415
180	5,45	0,421
		0,411

S_∞ = 0,577

Einwage: 0,49020 g

t	ccm	k
0	8,78	
30	7,99	0,400
60	7,28	0,416
85	6,81	0,413
120	6,20	0,424
150	5,88	0,403
		0,411

S_∞ = 0,634

Tabelle 15.

cis-o-Methylcyclohexylphthalat Schmp.106-107°
Verseifung mit Natronlauge
Aktivierungsenergien q in kcal und Aktionskonstanten $\alpha \cdot 10^{-8}$

	q	$\alpha \cdot 10^{-8}$
60°/50°	17,08	95,8
70°/60°	15,95	5,84
70°/50°	16,53	13,7
90°/70°	15,88	5,27
90°/60°	15,90	5,42
90°/50°	16,22	8,44

Tabelle 16.

cis-o-Methylcyclohexylphthalat
Verseifung mit Natronlauge
Geschwindigkeitskonstanten

50°	60°	70°	90°
0,00888	0,0197	0,0395	0,142
0,00873	0,0195	0,0397	0,138
0,00881	0,0196	0,0396	0,148
			0,143

Tabelle 17.

cis-o-Methylcyclohexylphthalat
Messungen mit NaOH T = 50°
Titer HCl: 0,0200, Titer NaOH: 0,02035, angew.200 ccm NaOH v=19,81 ccm

Einwage: 0,50823 g			Einwage: 0,50905 g		
t	ccm	k	t	ccm	k
0	10,55		0	10,52	
720	9,94	0,00879	750	9,99	(0,00730)
1380	9,41	0,00914	1380	9,41	0,00891
2075	9,06	(0,00840)	2075	8,96	0,00874
2800	8,54	0,00876	2800	8,55	0,00859
3566	8,09	0,00894	3560	8,11	0,00876
4980	7,45	0,00879	4980	7,47	0,00864
		0,00888			0,00873
S_∞ =	0,952		S_∞ =	0,921	

Tabelle 18.

cis-o-Methylcyclohexylphthalat
Messungen mit NaOH T = 60°
Titer HCl: 0,0200, Titer NaOH: 0,01980, angew.200 ccm NaOH v = 19,75 ccm

Einwage: 0,49066 g			Einwage: 0,49354 g		
t	ccm	k	t	ccm	k
0	10,14		0	10,02	
705	8,94	0,0208	720	8,87	0,0198
1155	8,41	0,0197	1155	8,34	0,0192
2055	7,47	0,0194	2055	7,39	0,0192
2685	6,91	0,0195	2685	6,82	0,0196
3535	6,30	0,0195	3535	6,21	0,0196
4160	5,95	0,0193	4160	5,89	0,0191
4965	5,44	0,0200	4965	5,35	0,0201
		0,0197			0,0195
S_∞ =	1,073		S_∞ =	0,963	

Tabelle 19.

cis-o-Methylcyclohexylphthalat
Messungen mit NaOH T = 70°
Titer HCl: 0,0200, Titer NaOH: 0,02035, angew.200 ccm NaOH
v = 19,67 ccm

Einwage: 0,49562 g

t	ccm	k
0	10,38	
135	9,90	0,0395
300	9,33	0,0417
510	8,80	0,0393
1087	7,59	0,0383
1430	6,98	0,0390
1675	6,60	0,0394
		0,0395

S_∞ = 1,433

Einwage: 0,49380 g

t	ccm	k
0	10,36	
135	9,89	0,0391
300	9,34	0,0408
510	8,80	0,0392
1086	7,56	0,0391
1430	6,96	0,0396
1675	6,55	0,0406
		0,0397

S_∞ = 1,503

Tabelle 20.

cis-o-Methylcyclohexylphthalat
Messungen mit NaOH T = 90°
Titer HCl: 0,0200, Titer NaOH: 0,0204, angew.200 ccm NaOH
v = 19,45 ccm

Einwage: 0,51092 g

t	ccm	k
0	9,92	
30	9,54	0,144
70	9,11	0,137
130	8,54	0,135
190	8,02	0,136
239	7,87 ?	(0,128)
340	6,93	0,140
610	5,55	0,145
1415	3,46	(0,157)
		0,140

S_∞ = 0,899

Einwage: 0,51174 g

t	ccm	k
0	9,81	
30	9,45	0,138
70	9,03	0,135
130	8,49	0,131
190	7,91	0,139
238	7,58	0,136
339	6,88	0,139
609	5,54	0,143
1415	3,67	0,140
		0,138

S_∞ = 0,868

Einwage: 0,50882 g

t	ccm	k
0	8,59	
90	7,80	0,145
180	7,18	0,141
270	6,57	0,149
340	6,25	0,144
410	5,86	0,150
1220	3,70	0,152
1350	3,45	0,157
		0,148

S_∞ = 0,979

Tabelle 21.

trans-o-Methylcyclohexylphthalat Schmp.125°
Verseifung mit Natronlauge
Aktivierungsenergien q in kcal und Aktionskonstanten $\alpha \cdot 10^{-8}$

	q	$\alpha \cdot 10^{-8}$
70°/50°	14,99	2,52
90°/70°	15,10	2,96
90°/50°	15,04	2,72

Tabelle 22.

trans-o-Methylcyclohexylphthalat
Verseifung mit Natronlauge
Geschwindigkeitskonstanten

50°	70°	90°
0,0180	0,0694	0,237
0,0178	0,0703	0,237
0,0179	0,0699	0,239
		0,235
		0,237

Tabelle 23.

trans-o-Methylcyclohexylphthalat
Messungen mit NaOH T = 50°
Titer HCl: 0,0200, Titer NaOH: 0,0203, angew.200 ccm NaOH
v = 19,81 ccm

Einwage: 0,50937 g			Einwage: 0,50927 g		
t	ccm	k	t	ccm	k
0	10,53		0	10,22	
125	10,26	(0,0213)	180	9,92	0,0178
295	10,00	0,0184	935	8,81	0,0183
487	9,70	0,0180	1430	8,22	0,0182
700	9,38	0,0180	2415	7,30	0,0179
1475	8,38	0,0180	3030	6,83	0,0177
1920	7,91	0,0180	3770	6,39	0,0173
3600	6,60	0,0174	4355	6,00	0,0175
		0,0180			0,0178
S_∞ = 0,858			S_∞ = 0,862		

Tabelle 24.

trans-o-Methylcyclohexylphthalat
Messungen mit NaOH T = 70°
Titer HCl: 0,0200, Titer NaOH: 0,02035, angew.200 ccm NaOH
v = 19,67 ccm

Einwage: 0,49702 g

t	ccm	k
0	10,10	
160	9,21	0,0685
280	8,62	0,0700
430	8,02	0,0694
992	6,40	0,0689
1450	5,52	0,0692
1695	5,11	0,0706
		0,0694

S_∞ = 1,380

Einwage: 0,49489 g

t	ccm	k
0	9,24	
120	8,63	(0,0752)
270	8,04	0,0708
831	6,42	0,0697
1040	6,01	0,0689
1290	5,53	0,0703
1535	5,12	0,0718
		0,0703

S_∞ = 1,461

Tabelle 25.

trans-o-Methylcyclohexylphthalat
Messungen mit NaOH T = 90°
Titer HCl: 0,0200, Titer NaOH: 0,0204, angew.200 ccm NaOH
v = 19,45 ccm

Einwage: 0,50947 g

t	ccm	k
0	9,32	
45	8,57	0,225
195	6,76	0,231
245	6,22	0,243
295	5,82	0,245
390	5,26	0,241
1225	2,76	(0,263)
		0,237

S_∞ = 0,955

Einwage: 0,50990 g

t	ccm	k
0	9,24	
45	8,49	0,229
195	6,72	0,231
245	6,21	0,240
295	5,80	0,244
390	5,24	0,240
1225	2,90	0,240
		0,237

S_∞ = 0,938

Titer NaOH: 0,0203

Einwage: 0,51116 g

t	ccm	k
0	8,19	
65	7,40	(0,217)
230	5,73	0,251
285	5,49	0,233
345	5,18	0,228
455	4,52	0,245
		0,239

S_∞ = 0,790

Einwage: 0,50867 g

t	ccm	k
0	8,14	
65	7,31	0,235
230	5,90	0,227
285	5,44	0,240
345	5,11	0,239
455	4,43	(0,260)
		0,235

S_∞ = 0,885

Tabelle 26.

Geschwindigkeitskonstanten, Temperaturkoeffizient, Aktivierungsenergie und Aktionskonstante von Acetalen.

Diäthylformal $CH_2(OC_2H_5)_2$

k_{25}	k_{35}	k_{35}/k_{25}	$q_{35/25}$	$\alpha_{35/25}$
0,00985	0,0404	4,1	25,78	$7,54 \cdot 10^{16}$

Methyläthylformal $CH_2(OCH_3)(OC_2H_5)$

k_{25}	k_{35}	k_{35}/k_{25}	$q_{35/25}$	$\alpha_{35/25}$
0,00469	0,0191	4,07	25,65	$2,88 \cdot 10^{16}$

Tabelle 27.

Geschwindigkeitskonstanten, Temperaturkoeffizienten, Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten von Estern tertiärer Alkohole. (Verseifung mit Säure).

Verb.	Formel
1	$(CH_3)_3COOCCH_3$
2	$(CH_3)_3COOCC_2H_5$
3	$(CH_3)_3COOCCH_2OCH_3$
4	$(CH_3)_2(C_2H_5)COOCCH_3$
5	$(CH_3)_2(C_2H_5)COOCCH_2OCH_3$
6	$(CH_3)_2(CH_3OCH_2)COOCCH_3$

Verb.	k_{15}	k_{25}	k_{35}	k_{25}/k_{15}	k_{35}/k_{25}
1	0,00156	0,0080	0,0331	5,1	4,1
2	0,00124	0,0053	0,0216	4,3	4,1
3	0,00079	0,00363	0,0127	4,6	3,5
4	-	0,0264	0,100	-	3,8
5	0,00141	0,0073	0,0292	5,2	4,0
6	0,000543	0,00119	0,00255	2,2	2,1

Verb.	$q_{25/15}$	$q_{35/25}$	$q_{35/15}$	$\alpha_{25/15}$	$\alpha_{35/25}$	$\alpha_{35/15}$
1	27,92	25,94	26,96	$2,28.10^{18}$	$8,02.10^{16}$	$4,23.10^{17}$
2	24,81	25,66	25,22	$7,95.10^{15}$	$3,31.10^{16}$	$1,62.10^{16}$
3	26,04	22,87	24,51	$4,33.10^{16}$	$2,05.10^{14}$	$2,98.10^{15}$
4	-	24,33	-	-	$1,75.10^{16}$	-
5	28,08	25,32	26,75	$2,27.10^{18}$	$2,57.10^{16}$	$2,65.10^{17}$
6	13,40	13,92	13,65	$7,81.10^{6}$	$1,87.10^{7}$	$1,20.10^{7}$

Tabelle 28.

Geschwindigkeitskonstanten, Temperaturkoeffizienten, Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten von Estern sekundärer Alkohole. (Verseifung mit Säure).

Verb.	Formel
7	$(CH_3)_2CHOOCH$
8	$(CH_3)_2CHOOCCH_3$
10	$(CH_3)(C_2H_5)CHOOCCH_3$
13	$(C_2H_5)_2CHOOCCH_3$
15	$(CH_3)(n\text{-}C_3H_7)CHOOCCH_3$
18	$C_6H_{11}OOCCH_3$

Verb.	k_{15}	k_{25}	k_{35}	k_{25}/k_{15}	k_{35}/k_{25}
7	0,072	0,176	0,367	2,4	2,1
8	0,00140	0,00381	0,0093	2,7	2,4
10	0,00129	0,00361	0,0084	2,8	2,3
13	0,00107	0,00257	0,00502	2,4	2,0
15	0,00123	0,00293	0,0065	2,4	2,2
18	-	0,00392	0,0087	-	2,2

Verb.	$q_{25/15}$	$q_{35/25}$	$q_{35/15}$	25/15	$\alpha \cdot 10^{-9}$ $\alpha_{35/25}$	$\alpha_{35/15}$
7	15,26	13,42	14,37	26,6	1,19	4,46
8	17,10	16,30	16,71	12,8	3,32	6,47
10	17,57	15,43	16,54	26,9	0,724	4,43
13	14,97	12,23	13,64	0,238	0,00237	0,0237
15	14,82	14,55	14,69	0,211	0,133	0,167
18	-	14,56	-	-	0,181	-

Tabelle 29.

Geschwindigkeitskonstanten, Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten von Estern primärer Alkohole.(Verseifung m.Lauge).

Verb.	Äthylester der	$10^3.k_{25}$	$10^3.k_{35}$	$10^3.k_{50}$	E(kcal)
1	Essigsäure	6,21	13,6	38,7	14,20
2	Propionsäure	3,63	8,31	24,7	14,50
3	n-Buttersäure	1,72	3,94	12,2	15,00
4	Isobutters.	0,801	1,84	5,72	14,50
5	n-Valerians.	1,92	4,42	13,3	14,70
6	Isovalerians.	0,427	1,02	3,34	16,70

Verb.	$q_{35/25}$	$q_{50/35}$	$q_{50/25}$	$\alpha_{35/25}$	$\alpha \cdot 10^{-8}$ $\alpha_{50/35}$	$\alpha_{50/25}$
1	14,32	13,80	14,02	1,91	0,817	1,15
2	15,13	14,38	14,69	4,39	1,29	2,08
3	15,14	14,92	15,01	2,11	1,47	1,69
4	15,19	14,97	15,06	1,07	0,745	0,857
5	15,23	14,54	14,83	2,75	0,888	1,39
6	15,90	15,66	15,76	1,89	1,27	1,49

Tabelle 30.

tert.-Butanol in Benzol 30°.

g Subst.	g Lsgm.	f_2	ε	a	P_2	P_2-P_{El}	$\mu \cdot 10^{18}$
0,2119	12,5999	0,0174	2,325	0,8657	79,31	57,63	1,68
0,2343	12,7331	0,0190	2,330	0,8656	78,94	57,26	
0,5685	12,4529	0,0459	2,421	0,8616	78,21	56,53	
1,4346	7,0015	0,1776	2,835	0,8465	71,73	50,05	
2,5013	5,6980	0,3163	3,337	0,8325	70,03	48,35	
2,7789	5,4675	0,3487	3,475	0,8282	70,18	48,50	
4,1459	4,0746	0,5174	4,400	0,8132	71,07	49,39	

Tabelle 31.

Cyclohexanol in Cyclohexan 20°. M_D=29,22

g Subst.	g Lsgm.	f_2	ε	d	P_2	P_2-P_{El}	$\mu \cdot 10^{18}$
0,1642	8,8574	0,0153	2,061	0,7807	80,39	51,17	1,56
0,2504	7,2127	0,0283	2,091	0,7825	77,03	47,81	1,51
0,5830	7,0447	0,0650	2,159	0,7888	68,31	39,09	1,36
0,8817	7,0917	0,0946	2,226	0,7932	68,28	39,06	1,36
1,1186	7,2143	0,1152	2,278	0,7972	69,01	39,90	1,37
1,6217	7,0636	0,1617	2,438	0,8050	73,59	44,37	1,45
2,0348	5,1737	0,2484	2,930	0,8190	86,51	57,29	1,65
2,7996	5,0176	0,3192	3,578	0,8303	97,09	67,87	1,79
3,3279	4,1260	0,4040	4,808	0,8464	108,29	79,07	1,93
5,9920	5,0241	0,5005	6,534	0,8622	111,03	81,81	1,97
8,4393	3,3835	0,6770	10,24	0,8942	105,29	76,07	1,90
		1,0	15,00	0,9470	87,05	57,83	1,45

Tabelle 32.

Cyclohexanol in Benzol 20°. M_D=29,22

g Subst.	g Lsgm.	f_2	ε	d	P_2	P_2-P_{El}	$\mu \cdot 10^{18}$
0,2944	12,6865	0,0178	2,363	0,8800	98,88	69,66	1,81
0,2924	10,1868	0,0219	2,379	0,8802	96,80	67,58	1,79
0,8117	10,0731	0,0557	2,528	0,8825	94,08	64,86	1,75
0,7326	7,3486	0,0719	2,590	0,8836	92,49	63,27	1,73
1,0156	7,5849	0,0946	2,688	0,8851	90,38	61,16	1,70
1,6689	10,3001	0,1122	2,762	0,8863	89,48	60,26	1,69
1,9447	10,0968	0,1306	2,858	0,8871	90,35	61,13	1,70
1,9875	7,9597	0,1630	3,047	0,8902	91,84	62,62	1,72
2,0060	7,5174	0,1722	3,094	0,8904	91,75	62,53	1,72
3,0445	7,0703	0,2513	3,674	0,8963	95,74	66,52	1,77
3,9454	7,3888	0,2940	4,082	0,8997	98,16	68,94	1,80
6,1356	7,0868	0,4030	5,460	0,9078	102,70	73,48	1,86
6,0399	5,2540	0,4727	6,540	0,9117	103,53	74,31	1,87
7,1458	5,1627	0,5190	7,355	0,9162	103,24	74,02	1,87
7,0619	4,4330	0,5540	7,990	0,9177	102,83	73,61	1,87
8,0357	3,1394	0,6662	10,25	0,9262	100,18	70,96	1,83
		1,0	15,00	0,9470	87,05	57,83	1,45

Tabelle 33.

Fenchol in Cyclohexan 20°. M_D=45,51

g Subst.	g Lsgm.	f_2	ε	d	P_2	P_2-P_{El}	$\mu \cdot 10^{18}$
0,4937	5,0123	0,0510	2,145	0,7913	89,80	44,29	1,44
0,9122	5,2100	0,0872	2,220	0,8006	86,58	41,07	1,39
2,4896	5,1353	0,2092	2,430	0,8303	79,88	34,37	1,27
3,5736	2,8585	0,4055	2,715	0,8707	75,88	30,37	1,21
5,8288	2,4177	0,5681	2,915	0,8993	73,63	28,12	1,15

Tabelle 34.

Fenchol in Cyclohexan 60°. M_D=45,51

g Subst.	g Lsgm.	f_2	ε	d	P_2	P_2-P_{El}	$\mu \cdot 10^{18}$
0,4742	5,0544	0,0488	2,070	0,7522	89,96	44,45	1,55
0,5320	5,3593	0,0514	2,075	0,7530	89,69	44,18	1,54
2,4896	5,1353	0,2092	2,420	0,7913	87,52	42,01	1,50
5,8288	2,4177	0,5681	3,085	0,8622	82,78	37,27	1,42
6,9608	0,7329	0,8383	3,495	0,9010	80,54	35,03	1,37
		1,0	3,710	0,9228	79,28	33,77	1,35

Tabelle 35.

Fenchol in Benzol 20°. M_D=45,51

g Subst.	g Lsgm.	f_2	ε	d	P_2	P_2-P_{El}	$\mu \cdot 10^{18}$
0,8206	8,0095	0,0493	2,450	0,8845	99,19	53,68	1,59
2,4946	5,1358	0,1974	2,850	0,9001	91,79	46,28	1,48
3,7781	3,3932	0,3605	3,165	0,9154	86,85	41,34	1,40
5,5588	3,2211	0,4663	3,280	0,9238	83,40	37,89	1,34
5,9180	2,5952	0,5359	3,335	0,9289	81,47	35,96	1,30

Tabelle 36.

Fenchol in Benzol 60°. M_D=45,51

g Subst.	g Lsgm.	f_2	ε	d	P_2	P_2-P_{El}	$\mu \cdot 10^{18}$
0,8206	8,0095	0,0493	2,350	0,8416	94,12	48,61	1,62
2,4946	5,1358	0,1974	2,730	0,8602	91,34	45,83	1,57
3,7781	3,3932	0,3605	3,075	0,8765	88,68	43,17	1,52
5,5588	3,2211	0,4663	3,240	0,8859	86,75	41,24	1,49
5,9180	2,5952	0,5359	3,335	0,8921	85,54	40,03	1,47
5,9606	1,2503	0,7071	3,525	0,9050	83,04	37,53	1,42
		1,0	3,710	0,9228	79,28	33,77	1,35

Tabelle 37.

trans-α-Dekalol I Schmp.49° in Cyclohexan 20° M_D=45,51

g Subst.	g Lsgm.	f_2	ε	d	P_2	P_2-P_{El}	$\mu \cdot 10^{18}$
0,2774	7,2312	0,0205	2,075	0,7846	92,68	47,17	1,49
1,6450	5,5242	0,1397	2,275	0,8195	75,73	30,22	1,20
2,8602	3,7912	0,2916	2,505	0,8588	72,84	27,33	1,14

Tabelle 38.

trans- α -Dekalol I Schmp.49° in Cyclohexan 60°. M_D=45,51

g Subst.	g Lsgm.	f_2	ε	d	P_2	P_2-P_{El}	$\mu \cdot 10^{18}$
0,4191	5,0516	0,0433	2,070	0,7532	93,77	48,26	1,61
0,6886	5,1597	0,0679	2,125	0,7593	92,05	46,54	1,58
1,2026	4,4959	0,1274	2,265	0,7780	89,72	44,21	1,54
3,3031	3,8518	0,3187	2,625	0,8277	82,87	37,36	1,42
3,7019	3,8399	0,3447	2,665	0,8348	81,90	36,39	1,40
4,1933	1,9657	0,5379	3,005	0,8784	79,59	34,08	1,35
4,0722	1,6386	0,5756	3,080	0,8872	79,44	33,93	1,35
		1,0	3,780	0,9599	77,22	31,71	1,31

Tabelle 39.

trans- α -Dekalol I Schmp.49° in Benzol 20°. M_D=45,51

g Subst.	g Lsgm.	f_2	ε	d	P_2	P_2-P_{El}	$\mu \cdot 10^{18}$
0,4849	5,7597	0,0409	2,430	0,8859	100,24	54,73	1,61
0,4729	5,1831	0,0442	2,440	0,8864	99,55	54,04	1,60
1,8354	4,9867	0,1571	2,755	0,9046	91,22	45,71	1,47
2,3342	3,3188	0,2626	2,965	0,9200	84,81	39,30	1,36
3,6971	2,4374	0,4344	3,210	0,9402	80,82	35,31	1,29
3,6678	1,7663	0,5126	3,280	0,9497	78,56	33,05	1,25

Tabelle 40.

trans- α -Dekalol I Schmp.49° in Benzol 60°. M_D=45,51

g Subst.	g Lsgm.	f_2	ε	d	P_2	P_2-P_{El}	$\mu \cdot 10^{18}$
0,5041	5,4085	0,0451	2,360	0,8431	94,90	49,39	1,63
0,8055	5,4435	0,0697	2,425	0,8476	93,97	48,46	1,61
2,9429	4,1670	0,2634	2,930	0,8825	89,67	44,16	1,54
4,5720	2,4597	0,4853	3,320	0,9096	84,77	39,26	1,45
6,4789	1,5726	0,6759	3,555	0,9313	80,55	35,04	1,37
6,8728	1,1354	0,7533	3,620	0,9405	80,18	34,67	1,37
		1,0	3,780	0,9599	77,22	31,71	1,31

Tabelle 41.

trans- ß -Dekalol I Schmp.53° in Cyclohexan 20°. M_D=45,51

g Subst.	g Lsgm.	f_2	ε	d	P_2	P_2-P_{El}	$\mu \cdot 10^{18}$
0,2784	7,0050	0,0213	2,073	0,7841	90,14	44,63	1,45
0,5522	5,8963	0,0486	2,128	0,7927	83,74	38,23	1,34
1,2122	5,4583	0,1080	2,201	0,8095	73,24	27,73	1,14
2,8647	3,8357	0,2896	2,442	0,8554	69,51	24,00	1,06
4,0331	2,7033	0,4488	2,651	0,8913	68,85	23,34	1,05

Tabelle 42.

trans-ß-Dekalol I Schmp.53° in Cyclohexan 60°. M_D=45,51

g Subst.	g Lsgm.	f_2	ε	d	P_2	P_2-P_{El}	$\mu \cdot 10^{18}$
0,2578	6,9066	0,0199	2,019	0,7458	105,02	59,51	1,79
0,2754	7,3109	0,0202	2,020	0,7459	105,45	59,94	1,79
0,5463	6,0301	0,0470	2,075	0,7533	92,98	47,47	1,60
1,6074	5,7377	0,1326	2,242	0,7780	84,99	39,48	1,46
3,3839	3,5459	0,3424	2,621	0,8342	79,88	34,37	1,36
4,0847	2,0977	0,5152	2,940	0,8718	79,19	33,68	1,34
6,6687	1,2189	0,7491	3,410	0,9145	79,60	34,09	1,35
		1,0	3,971	0,9528	80,50	34,99	1,37

Tabelle 43.

trans-ß-Dekalol I Schmp.53° in Benzol 20°. M_D=45,51

g Subst.	g Lsgm.	f_2	ε	d	P_2	P_2-P_{El}	$\mu \cdot 10^{18}$
0,2920	7,0160	0,0206	2,371	0,8813	113,11	67,60	1,79
0,3032	7,1174	0,0211	2,372	0,8813	111,85	66,34	1,77
0,4966	5,8946	0,0409	2,442	0,8843	105,62	60,11	1,69
1,2795	5,2673	0,1095	2,648	0,8948	96,62	51,11	1,55
3,2112	3,8157	0,2988	3,000	0,9216	84,07	38,56	1,35
4,4732	2,0563	0,5241	3,294	0,9445	79,11	33,60	1,26

Tabelle 44.

trans-ß-Dekalol I Schmp.53° in Benzol 60°. M_D=45,51

g Subst.	g Lsgm.	f_2	ε	d	P_2	P_2-P_{El}	$\mu \cdot 10^{18}$
0,3356	7,5994	0,0219	2,286	0,8396	98,63	53,12	1,69
0,4954	5,9833	0,0402	2,343	0,8429	97,51	52,00	1,67
1,3065	5,2236	0,1125	2,556	0,8550	95,11	49,60	1,63
3,5628	4,1803	0,3014	3,015	0,8866	89,42	43,91	1,54
6,8822	2,1341	0,6202	3,546	0,9221	84,05	38,54	1,44
		1,0	3,971	0,9528	80,50	34,99	1,37

Tabelle 45.

Menthol in Cyclohexan 20°. M_D=47,71

g Subst.	g Lsgm.	f_2	ε	d	P_2	P_2-P_{El}	$\mu \cdot 10^{18}$
0,3068	7,8667	0,0205	2,063	0,7820	86,34	38,63	1,35
0,6922	7,1898	0,0493	2,110	0,7868	81,54	33,83	1,26
1,3034	7,4267	0,0864	2,160	0,7932	77,55	29,84	1,19
1,9847	7,7020	0,1219	2,205	0,7995	75,55	27,84	1,15
3,8896	7,1254	0,2272	2,330	0,8155	73,28	25,57	1,10
3,9239	4,5854	0,3155	2,440	0,8284	73,09	25,38	1,10
4,9886	4,0970	0,3961	2,540	0,8386	73,21	25,50	1,10
6,0896	2,4870	0,5681	2,800	0,8588	75,27	27,56	1,14

Tabelle 46.

Menthol in Cyclohexan 60°. M_D=47,71

g Subst.	g Lsgm.	f_2	ε	d	P_2	P_2-P_{El}	$\mu \cdot 10^{18}$
0,2675	6,9690	0,0202	2,016	0,7432	105,94	58,23	1,77
0,6341	6,3655	0,0509	2,080	0,7484	96,27	48,56	1,62
2,5027	5,5690	0,1949	2,345	0,7742	87,58	39,87	1,46
2,5073	5,5210	0,1965	2,345	0,7749	87,12	39,41	1,46
3,8453	3,2668	0,3880	2,660	0,8029	84,72	37,01	1,41
6,6960	1,5049	0,7056	3,235	0,8409	85,60	37,89	1,43
		1,0	3,900	0,8684	88,39	40,68	1,48

Tabelle 47.

Menthol in Benzol 20°. M_D=47,71

g Subst.	g Lsgm.	f_2	ε	d	P_2	P_2-P_{El}	$\mu \cdot 10^{18}$
0,3249	7,9705	0,0200	2,359	0,8790	110,50	62,79	1,72
0,7149	7,0277	0,0484	2,455	0,8791	105,99	58,28	1,66
1,1265	10,3672	0,0515	2,465	0,8793	105,63	57,92	1,66
2,0003	7,7639	0,1141	2,620	0,8805	97,28	49,57	1,53
3,9099	8,0823	0,1947	2,790	0,8820	93,06	45,35	1,47
3,7526	4,4613	0,2960	2,945	0,8840	88,92	41,21	1,40
5,9829	2,5599	0,5387	3,240	0,8895	84,59	36,88	1,32

Tabelle 48.

Menthol in Benzol 60°. M_D=47,71

g Subst.	g Lsgm.	f_2	ε	d	P_2	P_2-P_{El}	$\mu \cdot 10^{18}$
0,5997	6,3083	0,0454	2,360	0,8373	105,29	57,58	1,76
2,4772	5,4167	0,1860	2,730	0,8426	98,60	50,89	1,65
3,8234	3,2091	0,3732	3,085	0,8496	93,54	45,83	1,57
6,6252	2,1954	0,6013	3,420	0,8575	90,45	42,74	1,52
7,9003	1,4128	0,7365	3,575	0,8612	89,12	41,41	1,49
		1,0	3,890	0,8679	88,28	40,57	1,48

Tabelle 49.

trans-ß-Dekalol II Schmp.75° in Cyclohexan 40°. M_D=45,51

g Subst.	g Lsgm.	f_2	ε	d	P_2	P_2-P_{El}	$\mu \cdot 10^{18}$
0,2024	5,1691	0,0209	2,045	0,7652	94,73	49,22	1,58
0,2195	5,1747	0,0226	2,050	0,7656	95,58	50,07	1,59
0,5065	5,2597	0,0500	2,125	0,7734	95,60	50,09	1,59
0,5018	5,0167	0,0517	2,130	0,7740	95,74	50,23	1,59
0,7623	4,6954	0,0814	2,210	0,7823	95,21	49,70	1,58
1,8114	10,2313	0,0881	2,230	0,7841	95,57	50,06	1,59
2,9963	10,0217	0,1402	2,380	0,7987	95,72	50,21	1,59
4,0031	10,0221	0,1789	2,525	0,8100	98,66	53,15	1,64
2,3224	4,2270	0,2305	2,795	0,8245	105,72	60,21	1,74
5,0091	9,0041	0,2328	2,795	0,8252	105,10	59,59	1,74
3,7307	5,3602	0,2753	3,070	0,8372	110,78	65,27	1,80
3,0025	4,1654	0,2824	3,115	0,8392	111,40	65,89	1,82

Tabelle 50.

trans-ß-Dekalol II Schmp.75° in Cyclohexan 60°. M_D=45,51

g Subst.	g Lsgm.	f_2	ε	d	P_2	P_2-P_{El}	$\mu \cdot 10^{18}$
0,2195	5,1747	0,0226	2,025	0,7466	96,90	51,39	1,66
0,5065	5,2597	0,0500	2,100	0,7543	97,80	52,29	1,68
0,7623	4,6954	0,0814	2,180	0,7630	96,07	50,56	1,65
0,7068	4,0738	0,0866	2,195	0,7645	96,30	50,79	1,65
2,9963	10,0217	0,1402	2,340	0,7805	95,44	49,93	1,64
4,0031	10,0221	0,1789	2,475	0,7904	98,38	52,87	1,69
2,3224	4,2270	0,2305	2,685	0,8047	102,04	56,53	1,73
5,0091	9,0041	0,2328	2,685	0,8052	101,55	56,04	1,73
3,7307	5,3602	0,2753	2,875	0,8171	103,96	58,45	1,77
3,0025	4,1654	0,2824	2,905	0,8191	104,14	58,63	1,78

Tabelle 51.

trans-ß-Dekalol II Schmp.75° in Benzol 40°. M_D=45,51

g Subst.	g Lsgm.	f_2	ε	d	P_2	P_2-P_{El}	$\mu \cdot 10^{18}$
0,5012	12,0143	0,0207	2,348	0,8611	103,86	58,35	1,72
0,9972	10,0053	0,0480	2,460	0,8655	105,21	59,70	1,74
2,0001	11,3871	0,0817	2,590	0,8710	106,00	60,49	1,75
2,0042	10,0144	0,0922	2,635	0,8729	106,29	60,78	1,75
1,3669	5,0497	0,1206	2,750	0,8778	106,72	61,21	1,76
3,5055	10,2297	0,1478	2,865	0,8820	106,50	60,99	1,76
3,5129	10,2057	0,1484	2,860	0,8821	106,27	60,76	1,75
3,5017	10,0061	0,1505	2,870	0,8824	106,38	60,87	1,75
4,2054	10,4540	0,1693	2,965	0,8858	107,12	61,61	1,76
2,5757	6,2949	0,1716	2,970	0,8860	107,17	61,66	1,76
5,0118	10,0243	0,2020	3,125	0,8908	108,56	63,05	1,78
5,5275	10,3399	0,2130	3,205	0,8928	110,19	64,68	1,81
4,4795	5,1580	0,3054	3,765	0,9074	113,92	68,41	1,86

Tabelle 52.

trans-ß-Dekalol II Schmp.75° in Benzol 60°. M_D=45,51

g Subst.	g Lsgm.	f_2	ε	d	P_2	P_2-P_{El}	$\mu \cdot 10^{18}$
0,5012	12,0143	0,0207	2,305	0,8394	104,35	58,84	1,78
0,9972	10,0053	0,0480	2,415	0,8445	105,61	60,10	1,80
2,0001	11,3871	0,0817	2,540	0,8501	106,37	60,86	1,81
1,3669	5,0497	0,1206	2,685	0,8578	105,22	59,71	1,79
3,5055	10,2297	0,1478	2,785	0,8626	104,67	59,16	1,79
3,5129	10,2057	0,1484	2,790	0,8628	104,92	59,41	1,79
3,5017	10,0061	0,1505	2,790	0,8630	104,26	58,75	1,78
2,5757	6,2949	0,1716	2,880	0,8672	104,72	59,21	1,78
5,0118	10,0243	0,2020	3,000	0,8725	104,70	59,19	1,78
3,7832	5,4370	0,2605	3,280	0,8834	106,56	61,05	1,81
4,0684	3,6783	0,3594	3,800	0,9000	108,96	63,45	1,85

Tabelle 53.

Borneol in Cyclohexan 40°. M_D=45,51

g Subst.	g Lsgm.	f_2	ε	d	P_2	P_2-P_{El}	$\mu \cdot 10^{18}$
0,6570	8,1873	0,0419	2,115	0,7711	87,11	41,60	1,45
0,9375	6,1213	0,0771	2,160	0,7809	85,60	40,09	1,42
2,0004	12,1188	0,0828	2,190	0,7825	85,02	39,51	1,40
2,1835	8,5728	0,1222	2,260	0,7937	81,42	35,91	1,33
2,1983	8,4547	0,1246	2,260	0,7941	80,82	35,31	1,34
1,7105	6,0996	0,1328	2,260	0,7966	81,70	36,19	1,35
1,8340	6,2847	0,1374	2,265	0,7979	81,08	35,57	1,34
3,1570	10,3336	0,1431	2,280	0,7994	79,59	34,08	1,31

Tabelle 54.

Borneol in Cyclohexan 60°. M_D=45,51

g Subst.	g Lsgm.	f_2	ε	d	P_2	P_2-P_{El}	$\mu \cdot 10^{18}$
0,6575	8,6436	0,0401	2,080	0,7513	91,27	45,76	1,57
0,9375	6,1213	0,0771	2,140	0,7617	89,88	44,37	1,54
2,0004	12,1188	0,0828	2,180	0,7633	89,25	43,74	1,53
2,1835	8,5728	0,1222	2,250	0,7743	86,99	41,48	1,49
2,1983	8,4547	0,1246	2,250	0,7747	86,20	40,69	1,48
1,7105	6,0996	0,1328	2,255	0,7772	87,12	41,61	1,49
1,8340	6,2847	0,1374	2,265	0,7785	86,90	41,39	1,49
3,1687	10,1721	0,1455	2,300	0,7817	85,09	39,58	1,46

Tabelle 55.

Borneol in Benzol 20° M_D=45,51

g Subst.	g Lsgm.	f_2	ε	d	P_2	P_2-P_{El}	$\mu \cdot 10^{18}$
0,6199	15,1285	0,0202	2,380	0,8816	99,01	53,50	1,60
0,4645	6,9505	0,0327	2,415	0,8834	99,39	53,88	1,60
1,7951	21,1701	0,0414	2,455	0,8846	99,28	53,77	1,59
1,2120	8,0568	0,0709	2,545	0,8889	98,16	52,65	1,58
3,5684	18,3540	0,0899	2,610	0,8916	96,77	51,26	1,56
1,5937	6,0341	0,1180	2,665	0,8956	93,30	47,79	1,50
5,1846	17,0568	0,1330	2,700	0,8985	90,90	45,39	1,47

Tabelle 56.

Borneol in Benzol 40°. M_D=45,51

g Subst.	g Lsgm.	f_2	ε	d	P_2	P_2-P_{El}	$\mu \cdot 10^{18}$
1,3136	15,2924	0,0416	2,415	0,8642	98,56	53,05	1,64
1,2120	8,0568	0,0709	2,495	0,8678	98,30	52,79	1,63
3,5684	18,3540	0,0899	2,565	0,8702	97,10	51,59	1,61
1,5937	6,0341	0,1179	2,625	0,8747	95,08	49,57	1,58
3,3015	12,1667	0,1206	2,645	0,8752	94,78	49,27	1,58
1,8092	6,1593	0,1295	2,655	0,8764	94,44	48,93	1,57
1,7953	6,0010	0,1316	2,660	0,8767	94,22	48,71	1,56
2,0172	5,3424	0,1605	2,735	0,8809	93,14	47,63	1,55
5,5315	14,3428	0,1634	2,760	0,8815	93,26	47,75	1,55

Tabelle 57.

Isoborneol in Cyclohexan 40°. M_D=45,51

g Subst.	g Lsgm.	f_2	ε	d	P_2	P_2-P_{El}	$\mu \cdot 10^{18}$
0,7060	8,0541	0,0456	2,105	0,7722	92,11	46,60	1,53
2,0077	7,8860	0,1220	2,270	0,7930	87,04	41,53	1,45
2,0153	5,1105	0,1769	2,380	0,8082	84,79	39,28	1,41
2,5256	4,0198	0,2553	2,540	0,8298	83,15	37,64	1,38

Tabelle 58.

Isoborneol in Cyclohexan 60°. M_D=45,51

g Subst.	g Lsgm.	f_2	ε	d	P_2	P_2-P_{El}	$\mu \cdot 10^{18}$
0,7060	8,0541	0,0456	2,075	0,7528	94,52	49,01	1,62
2,0077	7,8860	0,1220	2,245	0,7737	89,67	44,16	1,54
2,0153	5,1105	0,1769	2,370	0,7888	88,63	43,12	1,53
2,5256	4,0198	0,2553	2,525	0,8103	85,82	40,31	1,47

Tabelle 59.

Isoborneol in Benzol 20°. M_D=45,51

g Subst.	g Lsgm.	f_2	ε	d	P_2	P_2-P_{El}	$\mu \cdot 10^{18}$
0,4403	10,0219	0,0218	2,370	0,8823	94,50	48,99	1,52
0,6696	8,3216	0,0392	2,425	0,8843	94,64	49,13	1,52
2,0190	7,8204	0,1156	2,670	0,8957	94,55	49,04	1,52
2,0611	3,9011	0,2110	2,935	0,9097	91,80	46,29	1,48
2,4546	4,1732	0,2294	2,975	0,9124	90,89	45,38	1,46

Tabelle 60.

Isoborneol in Benzol 40°. M_D=45,51

g Subst.	g Lsgm.	f_2	ε	d	P_2	P_2-P_{El}	$\mu \cdot 10^{18}$
0,4403	10,0219	0,0218	2,325	0,8608	93,58	48,07	1,56
0,6696	8,3216	0,0392	2,380	0,8634	94,39	48,88	1,57
2,0190	7,8204	0,1156	2,615	0,8744	94,72	49,21	1,57
2,0611	3,9011	0,2110	2,875	0,8884	92,42	46,91	1,54
2,4546	4,1732	0,2294	2,925	0,8911	92,15	46,64	1,53
4,0111	5,3499	0,2751	3,030	0,8978	90,84	45,33	1,51
3,3610	4,0059	0,2982	3,080	0,9012	90,14	44,63	1,50

Tabelle 61.

Menthol in Dioxan 20°. M_D=47,71

g Subst.	g Lsgm.	f_2	ε	d	P_2	P_2-P_{El}	$\mu \cdot 10^{18}$
0,2882	7,9191	0,0202	2,310	1,0276	114,35	66,64	1,77
0,2939	7,4783	0,0217	2,315	1,0268	113,83	66,12	1,77
0,3323	7,6426	0,0240	2,322	1,0263	111,67	63,96	1,74
0,5108	8,0315	0,0346	2,364	1,0233	110,69	62,98	1,73
0,6114	8,0839	0,0410	2,385	1,0213	109,02	61,31	1,70
0,6623	7,0981	0,0500	2,420	1,0180	109,20	61,49	1,71
0,7541	7,2792	0,0554	2,445	1,0173	109,75	62,04	1,71
1,1885	7,0253	0,0871	2,580	1,0088	110,79	63,08	1,73
1,7788	7,5059	0,1179	2,715	1,0014	111,70	63,99	1,74
2,5006	5,4797	0,2047	3,085	0,9828	112,21	64,50	1,75
3,3521	5,5273	0,2550	3,295	0,9728	112,24	64,53	1,75
5,6900	6,1547	0,3428	3,655	0,9593	111,84	64,13	1,74
4,0283	3,2730	0,4098	3,905	0,9499	111,08	63,37	1,73
5,2161	2,7116	0,5204	4,280	0,9364	109,65	61,94	1,71
6,2658	2,1597	0,6208	4,545	0,9264	107,69	59,98	1,68

Tabelle 62.

Menthol in Dioxan 60°. M_D=47,71

g Subst.	g Lsgm.	f_2	ε	d	P_2	P_2-P_{El}	$\mu \cdot 10^{18}$
0,2908	8,0495	0,0200	2,227	0,9823	103,50	55,79	1,73
0,4956	8,0688	0,0335	2,272	0,9785	103,28	55,57	1,73
0,6245	8,6091	0,0393	2,292	0,9773	103,56	55,85	1,73
0,6508	7,0813	0,0493	2,328	0,9751	104,26	56,55	1,74
1,7978	7,7891	0,1152	2,548	0,9596	104,43	56,72	1,74
3,3831	5,5887	0,2545	2,995	0,9339	104,28	56,57	1,74
5,1704	2,9376	0,4983	3,660	0,9040	102,25	54,54	1,71
6,2214	1,2229	0,7416	4,070	0,8841	98,23	50,52	1,65
		1,0	3,900	0,8684	88,39	40,68	1,48

Tabelle 63.

Molekulargewichtsbestimmung Menthol in Cyclohexan.

E = 20,2

g Lsgm.	g Subst.	Mol°/oo	f_2	ΔT	Molgew.
15,2080	0,1207	0,0508	0,0043	0,860	186,5
	0,2648	0,1115	0,0093	1,480	237,7
	0,4484	0,1888	0,0156	2,070	287,7
15,1859	0,1430	0,0603	0,0051	0,986	192,9
	0,3697	0,1559	0,0130	1,840	267,3
	0,5601	0,2362	0,0195	2,390	311,7

Tabelle 64.

Molekulargewichtsbestimmung Menthol in Benzol.

E = 5,1

g Lsgm.	g Subst.	Mol°/oo	f_2	Δ T	Molgew.
16,7517	0,5262	0,2011	0,0155	0,896	178,8
	0,8882	0,3395	0,0258	1,360	198,8
17,1325	0,5526	0,2062	0,0159	0,928	177,2
	0,7615	0,2846	0,0217	1,183	191,6
	0,9801	0,3663	0,0278	1,441	202,5
	1,2023	0,4494	0,0339	1,663	215,2
	1,4115	0,5276	0,0396	1,854	226,6
	1,6435	0,6143	0,0457	2,049	238,8
17,0983	0,2130	0,0798	0,0062	0,410	155,0
	0,9326	0,3493	0,0265	1,393	199,7
	1,8464	0,6915	0,0512	2,221	248,0
	2,0354	0,7623	0,0561	2,363	256,9
	2,2552	0,8445	0,0618	2,499	269,2

Tabelle 65.

Molekulargewichtsbestimmung Menthol in Dioxan.

E = 4,75

g Lsgm.	g Subst.	Mol°/oo	f_2	Δ T	Molgew.
19,9082	0,2712	0,0872	0,0076	0,414	156,3
	0,5211	0,1676	0,0146	0,763	162,9
	1,3642	0,4388	0,0372	1,860	175,0
	1,6763	0,5392	0,0453	2,270	176,2
20,2934	0,7576	0,2391	0,0206	1,053	168,3
	1,0830	0,3418	0,0292	1,475	171,9
	1,3684	0,4318	0,0366	1,831	174,9
20,2073	1,3284	0,4210	0,0358	1,794	174,1
	1,6714	0,5296	0,0446	2,209	177,9
	2,3158	0,7339	0,0607	2,988	182,2

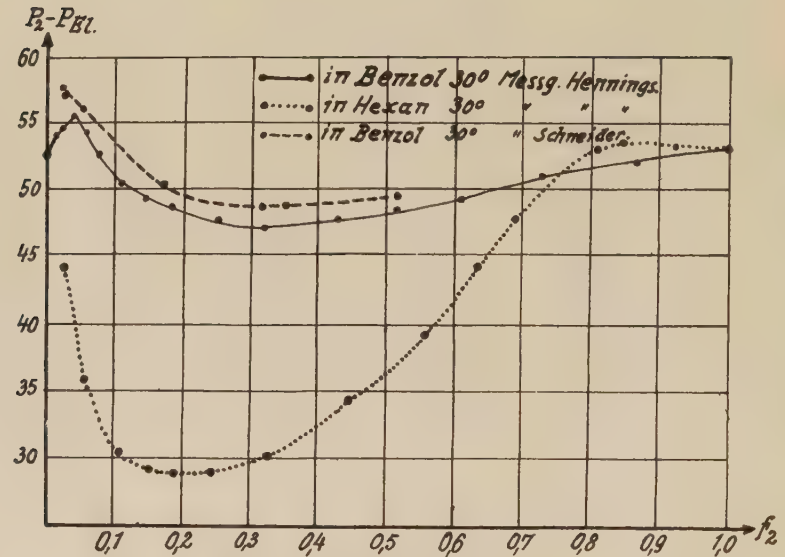


Abb. 1. Tert. Butanol.

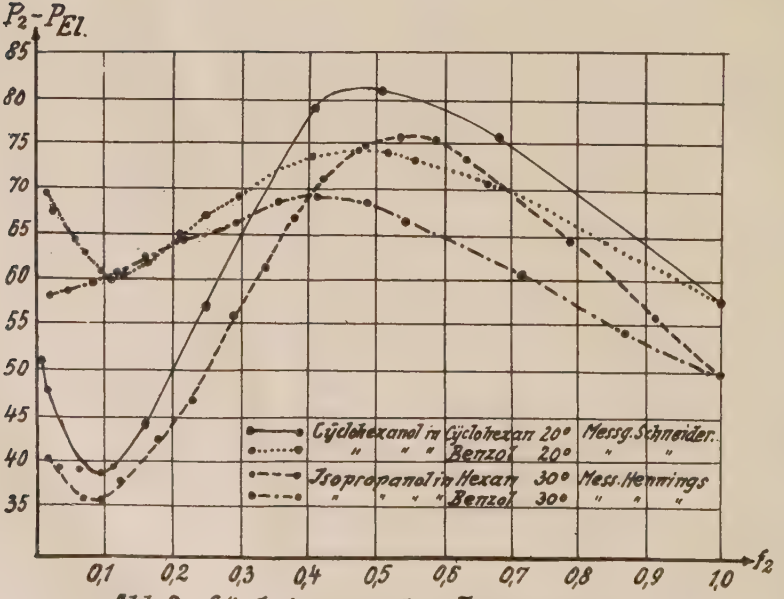


Abb. 2. Cyclohexanol u. Isopropanol.

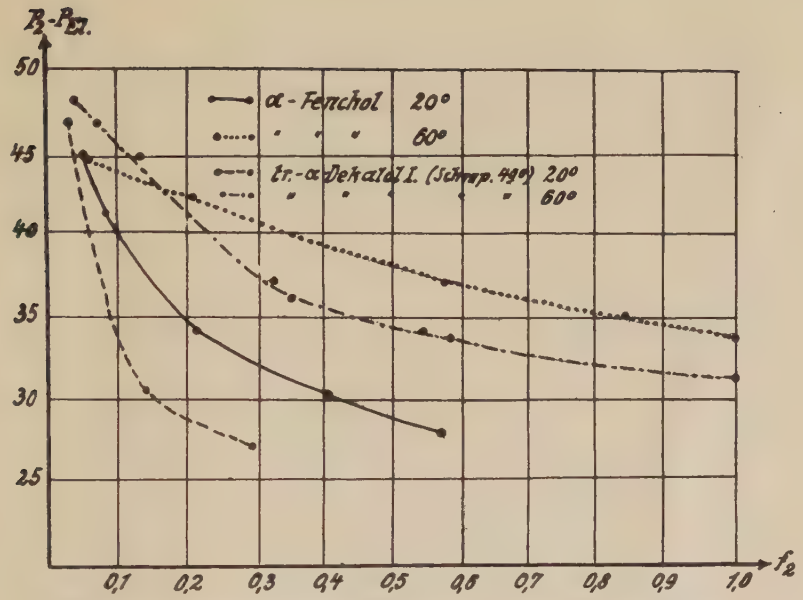


Abb. 3. α-Fenchol u. tr.-α-Dekalol I (Schmp. 49°) in Cyclohexan.

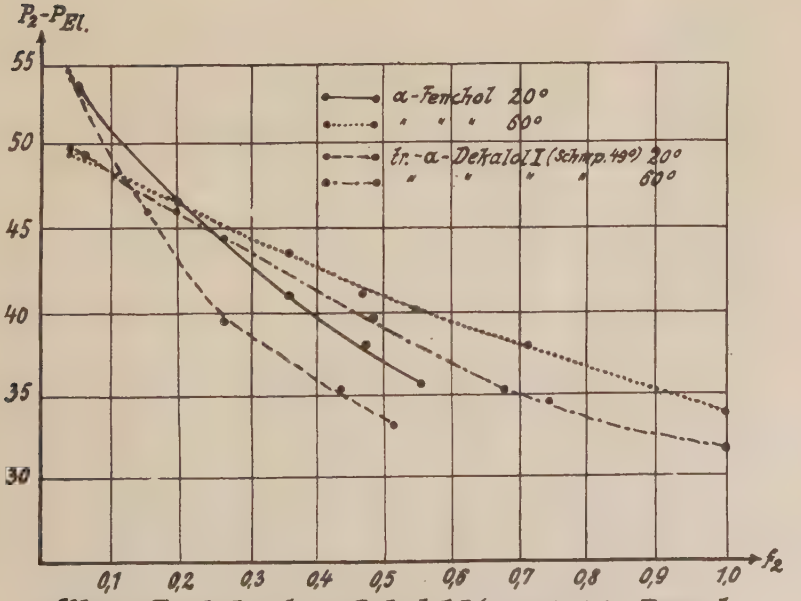


Abb. 4. α-Fenchol u. tr.-α-Dekalol I (Schmp. 49°) in Benzol.

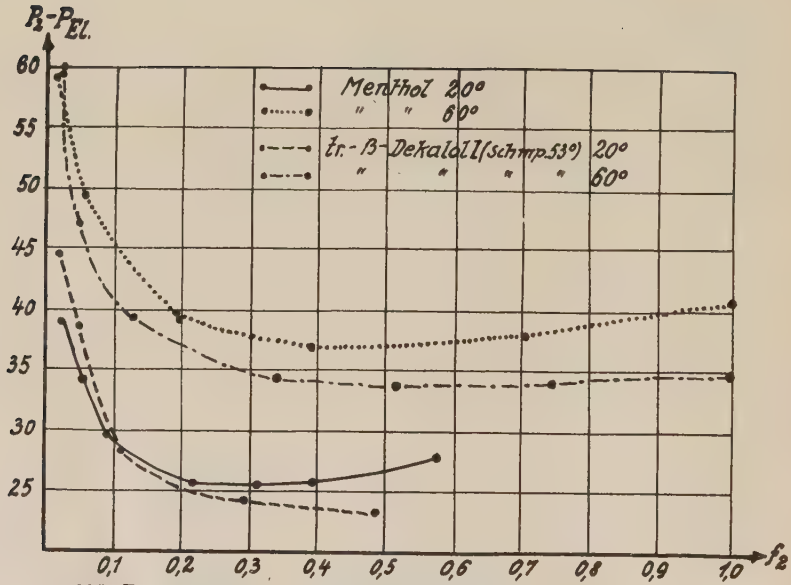


Abb. 5. Menthol u. tr.-β-Dekalol I (Schmp. 53°) in Cyclohexan.

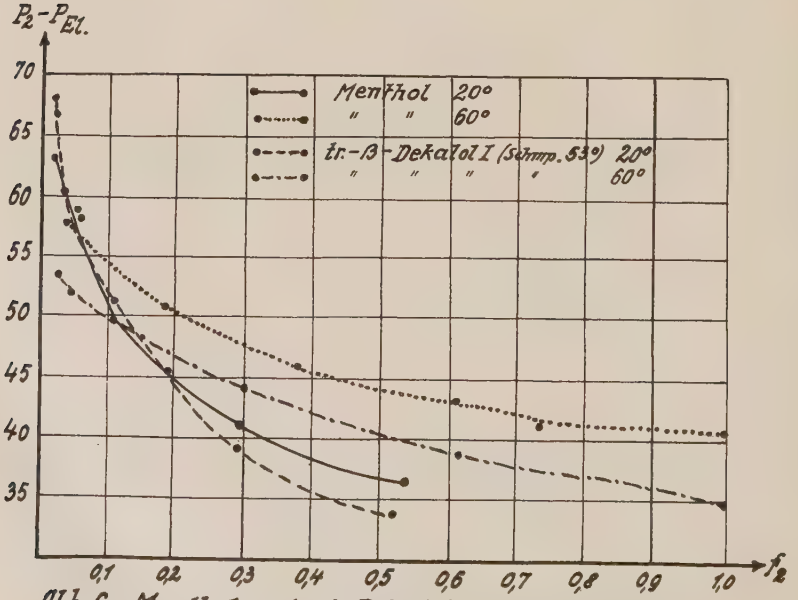


Abb. 6. Menthol u. tr.-β-Dekalol I (Schmp. 53°) in Benzol.

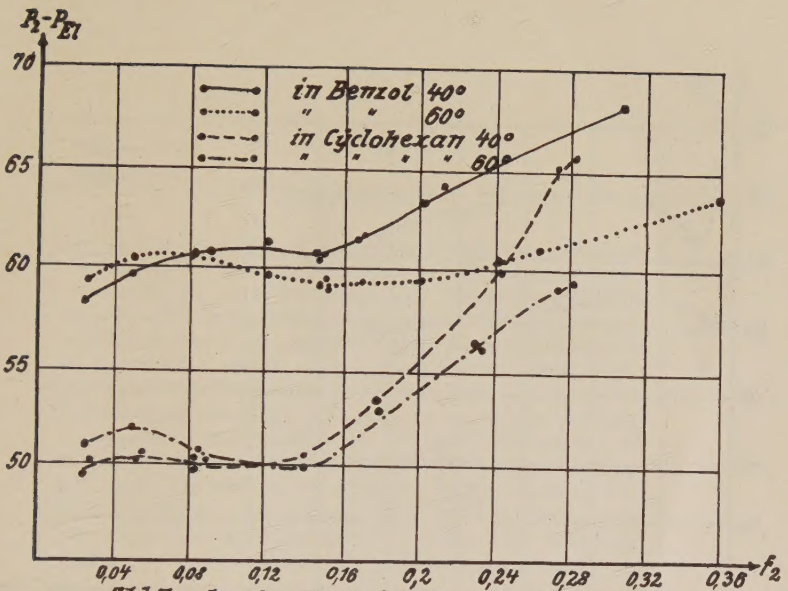


Abb. 7. Tr-β-Dekalol II (Schmp. 75°).

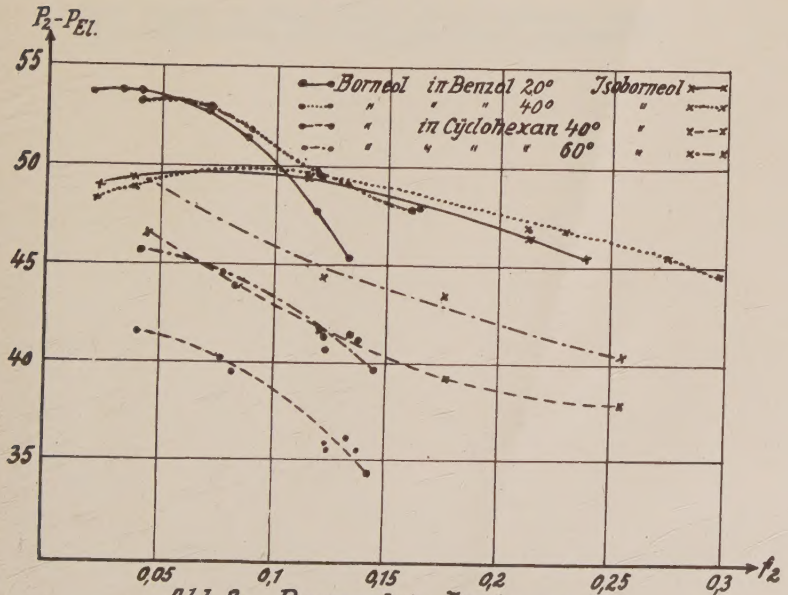


Abb. 8. Borneol u. Isoborneol.

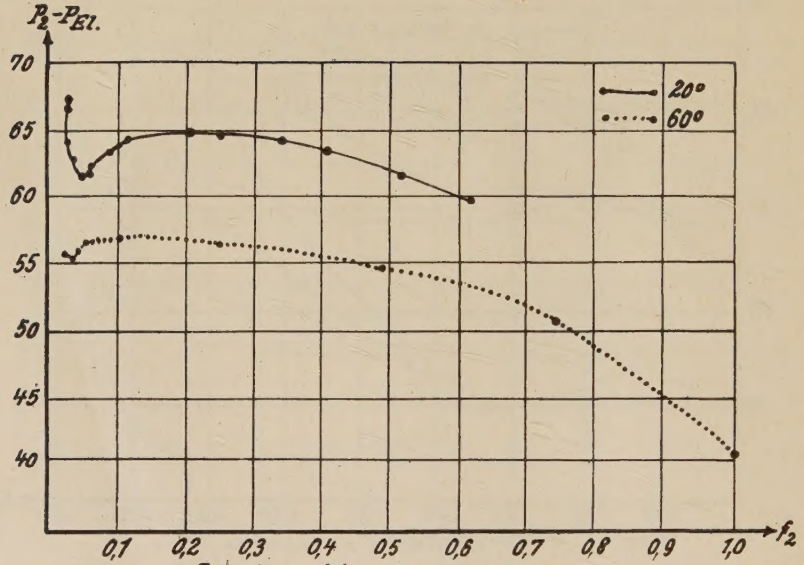


Abb. 9. Menthol in Dioxan.

Lebenslauf

Am 28. Dezember 1916 wurde ich als Tochter des Volksschullehrers Fritz Schneider in Gutschdorf, Kreis Striegau, geboren. Ostern 1923 trat ich in die evangelische Volksschule in Gutschdorf ein. Von Ostern 1927 an besuchte ich die realgymnasiale Studienanstalt der Viktoriaschule in Breslau, an der ich Ostern 1935 die Reifeprüfung bestand. Nach Ableistung meiner Arbeitsdienstzeit im Sommer 1935 studierte ich seit dem Wintersemester 1935/36 an der Universität Breslau Chemie. Im Februar 1938 legte ich das erste Verbandsexamen ab. Im Januar 1939 bestand ich das zweite Verbandsexamen als Diplom-Chemiker-Hauptprüfung. Seit dieser Zeit arbeitete ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Hückel an vorliegender Arbeit. Am 1. April 1940 wurde mir eine planmäßige Assistentenstelle am Org.-Chem. Institut der Technischen Hochschule Breslau zur Verwaltung übertragen.

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren:
Hückel, J. Meyer, Koenigs, Suhrmann, Schaefer, Fues, Spangenberg
und die Dozenten:
Neunhoeffer und Haberland.

Herrn Professor Dr. Hückel möchte ich ganz besonders danken für das große Interesse, das er stets meiner Arbeit entgegenbrachte.

Herstellung: VDI - Verlag GmbH, Berlin NW 7